Laktide als emulsionsfördernde Komponenten eines Fettsäurepeches und ihre Wirkung im System Erdölbitumen / Wasser

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Uwe Jens Möller
aus Hamburg

Hamburg 1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0048

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Laktide als emulsionsfördernde Komponenten eines Fettsäurepeches und ihre Wirkung im System Erdölbitumen / Wasser

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Uwe Jens Möller

aus Hamburg

Hamburg 1961

Genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. Ernst Jantzen

Prof. Dr. C. Kosswig

Dekan

Hamburg, den 31.5.1961

Alle Rechte vorbehalten.

Als Manuskript vervielfältigt in der Fotostelle der Bibliothek des Instituts für Weltwirtschaft, Kiel

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 1959 bis Januar 1961 in der Abteilung für Technische Chemie des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Jantzen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Jantzen, sage ich für viele wertvolle Anregungen bei der Durchführung der Arbeit meinen herzlichen Dank.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I	Einleitung	5
II	Allgemeiner Teil	10
	A. Herstellung und Beurteilung von Bitumen-Emulsionen	10
	B. Isolierungsversuche aus dem Cottonpech	
	1. Fraktionierte Verteilung zwischen iso-Octan und Dimethylformamid	13
	2. Selektive Adsorption am Ionenaustauscher ..	20
	C. Das Vorkommen von Laktiden in Fettpechen	22
	1. Nachweise durch Bestimmung der Gehalte an Hydroxylgruppen	22
	2. Möglichkeiten der Entstehung von Laktiden .	24
	3. Bestätigung der Hypothese durch Bestimmung von Glykolgruppen	27
	a) Qualitativer Nachweis glykolischer Gruppen	28
	b) Isolierung von 9,10-Dihydroxystearinsäure aus den Fettsäuren des Cottonpeches	29
	c) Quantitative Bestimmung von Glykolgruppen	30
	d) Berechnung des Polymerisationsgrades der Laktide im Cottonpech	30
	4. Beziehung zwischen Wirksamkeit eines Peches und dem Glykol-Anteil seiner Fettsäuren ...	33
	D. Versuche an Modellsubstanzen	37
	1. Lineare Polyester aus 9,10-Epoxystearinsäure	37
	2. Oxydationsprodukte von Ölsäure	42

Seite

III. Praktischer Teil

1. Herstellung von Bitumen-Emulsionen 49

2. Potentiometrische Ermittlung des Hydroxylgehaltes nach Ogg et al. 50

3. Darstellung von 9,10-Dihydroxystearinsäure aus Ölsäure nach Hazura 50

4. Isolierung von 9,10-Dihydroxystearinsäure aus den Fettsäuren des Cottonpeches 51

5. Bestimmung der Glykolgruppen nach Siggia 52

6. Darstellung von 9,10-Epoxystearinsäure nach Swern 53

7. Bestimmung des Epoxygehaltes nach Swern 53

8. Darstellung von 9,10-12,13-Di-Epoxystearinsäure nach Swern 54

9. Gewinnung von ß-Sitosterin aus Cottonpech 54

10. Bestimmung der Peroxydzahl nach Siggia 55

IV. Zusammenfassung 56

V. Literatur 59

E I N L E I T U N G

Das Wort Bitumen bezeichnet in seiner weiteren Bedeutung alle natürlich vorkommenden oder durch einfache (nicht destruktive) Destillation aus fossilen Naturstoffen hergestellten flüssigen oder festen schmelzbaren oder löslichen Kohlenwasserstoffgemische, in denen Sauerstoff mehr oder weniger, mineralische Stoffe dagegen nur in untergeordnetem Maße enthalten sein können. Hierher gehören also Destillationsrückstände aus Erdöl (nicht aber Teere aus Kohlen), Erdwachse, Erdharze sowie lösliche Anteile von Naturasphalten, Ölschiefern und dergleichen. Asphalt ist demnach entgegen früherem Brauch als ein Gemenge von Bitumen mit Mineralstoffen zu betrachten. Unter "Bitumen" im engeren Sinne versteht man halbfeste, zähe bis feste, springharte und schmelzbare Produkte von schwarzer Farbe, die bei der Aufarbeitung von Rohölen als Destillationsrückstand gewonnen und gegebenenfalls nachbehandelt werden [1]. In dieser Arbeit werden nur Bitumen solcher Art betrachtet.

Bitumen wird in erster Linie zum Straßenbau verwendet und in beträchtlicher Menge zur Herstellung von Dachpappen. Im übrigen dient es zum Bautenschutz, für einfache Schwarzlacke und zum Isolieren. In der Bundesrepublik wurden im Jahre 1959 1,2 Millionen Tonnen Bitumen verbraucht [2], davon fast 20% in Form von Emulsionen.

Um Bitumen zu verarbeiten, muß es vorübergehend in einen flüssigen Zustand gebracht werden. Dies kann entweder durch Aufschmelzen, durch Verschneiden mit mineralischen Ölen oder durch Emulgieren in Wasser geschehen.

Die niedrige Viskosität der Bitumen-Emulsionen erleichtert die Verteilung auf dem Gestein; außerdem benetzen sie auch feuchte Gesteine, was bei Heiß-Bindemitteln im allgemeinen nicht der Fall ist. Dieser Vorteil verschafft den Bitumen-Emulsionen ausgedehnte Verwendung im Straßenbau, besonders, seitdem man gelernt hat, Emulsionen verschiedenster Einstellungen für zahlreiche Verwendungen herzustellen.

Eine Emulsion ist ein System, das aus zwei ineinander nicht oder nur beschränkt löslichen Flüssigkeiten besteht, von denen die eine in Form kleiner Tröpfchen in der anderen verteilt ist. Die zerteilte Phase bezeichnet man als innere, die andere als äußere Phase. Zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, z.B. Wasser und Öl, können zwei Arten von Emulsionen mit gänzlich verschiedenen Eigenschaften geben, je nachdem ob das Wasser oder das Öl die innere Phase bildet. Diese beiden Typen bezeichnet man als Wasser-in-Öl Emulsion, kurz WO-Typ, und als Öl-in-Wasser Emulsion, oder OW-Typ. Bitumen-Emulsionen gehören immer zum OW-Typ; daher wird im folgenden nur diese Art betrachtet.

Lagerbeständige Emulsionen benötigen außer den beiden Flüssigkeiten noch einen dritten Stoff, den Emulgator, der die Koagulation hindert. Seine Wirkung beruht darauf, daß er mit einem polaren Molekülteil Affinitäten zur polaren Phase und mit einem unpolaren zur unpolaren Phase entfaltet. So reichert er sich in der Grenzfläche an und verbindet unter Erniedrigung der Grenzflächenspannung beide Stoffe. Wegen seiner relativ sehr hohen Konzentration in der Grenzfläche können bereits geringe Zusätze eines solchen Emulgators sprunghafte Änderung der Grenzflächenspannung verursachen.

Nach Art des Emulgators kennt man vier grundsätzlich verschiedene Typen:

a) Als "anionaktive Emulgatoren" dienen namentlich Fettsäuren oder Sulfosäuren. Die Alkalisalze der Fettsäuren sind in Wasser löslich und darin weitgehend dissoziiert; so benutzt man als Emulgatoren die im alkalischen Bereich entstehenden Seifen anstelle der freien Säuren. Die Oberflächenaktivität geht dabei vom Seifenanion $R\text{-}COO^-$ aus.

b) Als "kationaktive Emulgatoren" kann man Fettamine verwenden. In saurer Lösung bilden sie dissoziierbare Salze, deren Grenzflächenaktivität vom Kation $R\text{-}NH_3^+$ bewirkt wird.

c) Als sogenannte "nichtionogene Emulgatoren" sind besonders höhermolekulare Polyglykole bekannt. Man sieht sie als nichtionogen an, weil sie nicht in Salze übergeführt werden können; die in ihnen enthaltenen zahlreichen Sauerstoffatome stellen

die gegen Wasser aktiven Teile der Moleküle dar.

d) Man kann auch mit Hilfe von geeigneten, fein verteilten, festen Stoffen stabile Emulsionen herstellen. Solche Feststoffe wie Tone, Eisenhydroxyd usw. können sich an den Grenzflächen Öl/Wasser ansammeln und die Schichten verbinden [3]. Man spricht in solchen Fällen von "Pickering-Emulsionen", mitunter auch von "armierten Emulsionen" [4].

Die verschiedenen Typen der Emulgatoren können auch kombiniert angewendet werden. Unverträglich sind jedoch die anionaktiven und die kationaktiven, weil ihre Grenzflächenaktivität bei verschiedenen p_H-Werten liegt [5]. Synthetische Emulgatoren und Detergentien bestehen häufig aus einem Gemisch von anionaktiven und nichtionogenen Stoffen, um eine optimale Wirkung zu erzielen.

In großem Umfang werden zur Herstellung von Bitumen-Emulsionen Fettpeche, d.h. Rückstände, die bei der Destillation von Fettsäuren anfallen, als Emulgatoren verwendet. Die dispergierende Wirkung von Fettsäurepechen auf Bitumen ist allerdings sehr unterschiedlich. Neben Fettpechen, die in kleinen Mengen hervorragend wirken, gibt es andere, die in keiner Konzentration beträchtliche Effekte zeigen. Dieses erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß Fettsäurepeche vielteilige Gemenge höher- und hochmolekularer Stoffe darstellen, deren Art mit der Herkunft der Fette, dem Spaltungsverfahren sowie mit den Bedingungen der Lagerung und der Destillation wechseln muß. Wahrscheinlich sind in jedem Fettpech neben emulgierend wirkenden Stoffen inaktive oder sogar die Wirkung mindernde Substanzen vorhanden.

In meiner Diplomarbeit [6] habe ich den Versuch unternommen, die Stoffgruppen eines emulgierenden Fettsäurepeches zu bestimmen, auf denen die Wirkung beruht. Als Fettpech stand mir ein Produkt zur Verfügung, das unter dem Namen "Cotton Stearin Pech Nr. 100, weich" im Handel war und sich gut als Emulgator bewährt hatte.

Durch Molekulardestillation des Peches gelang es, einen Teil der aktiven Komponenten als Kondensat zu gewinnen. Diese Fraktion bestand zu 2/3 aus hochmolekularen Fettsäuren, die nach ihrer Neutralisationszahl eine mittlere Kettenlänge von etwa 20 C-Atomen besaßen, und im übrigen fast ganz aus Unverseifbarem. Die emulgierende Wirkung des Destillats allein war allerdings nur mäßig. Bei vergleichenden Untersuchungen zeigte die Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ etwa denselben Effekt wie das Destillat; niedere Säuren wirkten viel schwächer. Man durfte demnach annehmen, daß die freien Fettsäuren des Destillates, deren mittlere Kettenlänge etwa der der Behensäure glich, der hauptsächlich wirkende Faktor dieser Fraktion waren. Der Rückstand aus der Molekulardestillation zeigte für sich keinerlei emulgierende Eigenschaften. Wurde er aber anteilmäßig mit dem Destillat gemischt, so entstand ein Produkt von gleicher Wirksamkeit wie das Ausgangspech. Demnach enthielt das Fettsäurepech zwei wirksame Stoffgruppen: einerseits die destillierbaren Fettsäuren, welche an sich schon emulgierend wirkten, und andererseits nichtflüchtige Substanzen, die den Effekt steigerten. Diese letzteren Stoffe ließen sich mit iso-Octan aus dem Destillationsrückstand extrahieren. In diesem Konzentrat war Glycerin in veresterter Form enthalten. Vergleichende Versuche mit Monoglyceriden höherer Fettsäuren zeigten, daß solche Stoffe, ähnlich wie der Destillationsrückstand des Peches, für sich allein nicht emulgierten, aber zusammen mit Fettsäuren starke Wirkung zeigten. Monoglyceride, die wegen der nie ganz vollständigen Spaltung von Fetten in allen technischen Fettsäuren vorliegen, waren demnach als ein zweiter Wirkungsfaktor bei der Emulgierung zu betrachten.

Quantitative Überlegungen zeigten aber nun, daß außer den destillierbaren Fettsäuren und den Monoglyceriden mindestens noch eine Substanz im Pech vorhanden sein mußte, welche die Dispergierung unterstützte. Die Identifizierung dieser Stoffgruppe gelang in der Diplomarbeit noch nicht. Die Schwierigkeit lag dabei nicht nur in der Auftrennung des Stoffgemisches, sondern auch darin, daß die verschiedenen Komponenten nur dann ihr bestes Disper-

gierungsvermögen zeigen, wenn sie im richtigen Verhältnis zueinander stehen. Anscheinend bilden sich an der Grenzfläche der Phasen kompliziert aufgebaute Mischfilme aus, in denen die Moleküle der Komponenten in einem bestimmten Zahlenverhältnis vorhanden sein müssen. Dadurch wird es schwierig, die Anreicherung der einzelnen Bestandteile im Laufe von Trennungen zu verfolgen. Die Strukturaufklärung dieser weiteren Wirkstoffe des Fettsäurepeches bildet das Ziel der vorliegenden Arbeit.

A L L G E M E I N E R T E I L

A. Herstellung und Beurteilung von Bitumen-Emulsionen

Eine Emulsion unterscheidet sich von einem grobdispersen heterogenen System hauptsächlich durch die Größe der gegenseitigen Grenzfläche der Phasen. Zur Herstellung einer Emulsion muß also eine Flüssigkeit in einer anderen unter Leistung von Grenzflächenarbeit zerteilt werden. Die technischen Vorrichtungen zur Dispergierung von Flüssigkeiten benutzen die Reibungskräfte, die durch Relativbewegung der Flüssigkeiten entstehen. Um die Reibungskräfte zu erzeugen, die für die Zerteilung notwendig sind, müssen die beiden Flüssigkeiten mit Geschwindigkeiten aneinander vorbeifließen, die einer turbulenten Strömung entsprechen, da erst dann eine Vergrößerung der Grenzflächen beobachtet wird. Diese Scherkräfte an den Grenzflächen der beiden Flüssigkeiten können auf verschiedene Weise erzeugt werden. Neben Schütteln, Schlagen, Einspritzen der einen Flüssigkeit in die andere oder Erzeugung von Vibrationen in der Mischung bildet Rühren eine der häufig angewendeten Methoden. Nach diesem Verfahren wurden auch alle im Laufe dieser Arbeit bereiteten und untersuchten Emulsionen erhalten. Um die verschiedenen Emulsionen miteinander vergleichen zu können, habe ich die Mengenverhältnisse und die Bedingungen der Herstellung stets gleich gehalten.

Die Herstellung geschah grundsätzlich auf folgende Weise:
(Einzelheiten s.S.49)

Das Bitumen wurde mit der berechneten Menge Emulgator versetzt und unter Rühren auf 105° erwärmt. Diese Mischung gab man dann langsam zu einer heißen verdünnten Kaliumhydroxydlösung, die etwas Soda zum Weichmachen des benutzten Leitungswassers enthielt. Während der Zugabe wurde in bestimmter Weise kräftig gerührt. Nach beendetem Mischen wurde das Rührwerk abgeschaltet und die Probe nach dem Erkalten auf ihre Eigenschaften untersucht.

Die Emulsionen wurden im allgemeinen aus 59 % Bitumen, 1 % Emulgator und 40 % wässriger Lösung bestimmter Alkalität zusammengesetzt; in Sonderfällen wurde der Gehalt an Emulgator variiert. Die Gesamtmenge der Emulsion betrug normalerweise 100 Gramm. Wenn von bestimmten Emulgatoren nur wenig zur Verfügung stand, mußte die Menge auf 40 bzw. 20 Gramm vermindert werden. Vergleichsmessungen ergaben, daß die Emulsion aus kleinen Ansätzen denen aus großen glichen; allerdings waren die Streuungen etwas größer.

Die Bildung einer Bitumen-Emulsion hängt nun freilich nicht nur vom Emulgator ab, sondern auch von der Art des Bitumens. Deshalb benutzte ich für alle Versuche das gleiche Bitumen, nämlich einen Destillationsrückstand von Erdöl [x]. Seine Eigenschaften waren durch folgende Werte gekennzeichnet, deren wichtigste nach DIN 1995 ermittelt sind:

1.	Äußere Beschaffenheit	gleichmäßig, glatt
2.	Spez. Gewicht b. 25°	1,009
3.	Penetration bei 25°	188 1/10 mm
4.	Erweichungspunkt R.u.K.	40,0°
5.	Erweichungspunkt K.S.	27,5°
6.	Brechpunkt Frass	- 21°
7.	Duktilität bei 25°	über 100 cm
8.	Gewichtsverlust	< 0,1%
9.	Asche	< 0,1%
10.	Paraffin	1,65%
11.	Benzol-Unlösliches abzgl. Asche	< 0,1%
12.	Cyclohexan-Unlösliches	< 0,1%
13.	Tropfpunkt Ubbelohde	50,5°
14.	Flammpunkt o.T.	310°
15.	Schwefel	2,70%
16.	Neutralisationszahl	0,2 mg KOH/g

Zum Vergleich der Wirkung verschiedener Emulgatoren bedurfte es eines Maßstabes. Als solcher wurde der mittlere Durchmesser der

---

x) Für die erwiesene Unterstützung durch Materialien und Mittel zur Durchführung dieser Arbeit danke ich der Esso A.G. herzlich.

Bitumen-Tropfen der unter den o.a. Bedingungen hergestellten Emulsion gewählt. Je kleiner diese mittlere Teilchengröße ist, desto größer ist der Dispersionsgrad.

Da die Messung des mittleren Durchmessers durch direktes Auszählen unter dem Mikroskop nach dem Verfahren von Hvidberg [7] langwierig ist, habe ich ein anderes, auf Radulesco zurückgehendes [8] optisches Verfahren angewandt, und zwar in einer verbesserten Form, die ich im Asphalt-Laboratorium der Esso A.G. kennengelernt hatte. Es beruht auf der Verringerung der Intensität von eingestrahltem Licht in einer Emulsion infolge seitlicher Streuung. Man mißt den Grad der Lichtschwächung mit einem Dubosq-Kolorimeter durch Einstellen der Schichthöhe der verdünnten Emulsion auf gleiche Lichtdurchlässigkeit gegen ein genormtes Graufilter [6].

Den technischen Wert einer Bitumen-Emulsion kann man aus der Größe des mittleren Durchmessers allein nicht erkennen. Um diesen festzustellen, müssen zusätzliche Analysendaten wie Farbe, äußere Beschaffenheit, Viskosität, Brechung und Haftung am Gestein bestimmt werden. Für das Ziel dieser Arbeit, nämlich die Strukturaufklärung der Stoffe, welche die Emulgierung fördern, erschien aber die Messung der erzielten Teilchengröße als ein ausreichender und geeigneter Maßstab.

B. Isolierungsversuche aus dem Cotton-Pech

In meiner Diplomarbeit war gezeigt, daß die dritte wirksame Komponente der emulsionsfördernden Bestandteile aus dem Rückstand der Molekulardestillation des Peches mit iso-Octan völlig extrahiert werden konnte. Deshalb wurde nun versucht, diesen iso-Octan-Extrakt noch weiter aufzuteilen, um die wirksamen Stoffe soweit wie möglich von inaktiven Begleitern zu befreien.

1. Fraktionierte Verteilung zwischen iso-Octan und Dimethylformamid

Eine häufig benutzte Methode zur Trennung von Substanzgemischen ist die Extraktion aus einer Lösung mit einem anderen geeigneten Lösungsmittel. Auch zur Auftrennung von Gemischen oberflächenaktiver Stoffe finden sich solche Arbeitsweisen in der Literatur angegeben [9]; allerdings nur in sehr einfacher Form. Es handelt sich um Analysenmethoden, die gestatten, synthetische anionische Emulgatoren in Carbonsäuren und Sulfosäuren zu trennen. Für die Scheidung von natürlichen, vielteiligen Emulgatorgemischen liegen in der Literatur keine Angaben vor.

Den oben erwähnten iso-Octan-Extrakt aus den Destillationsrückständen des Peches hatte ich schon früher [6] durch Behandlung mit Dimethylformamid fraktionieren können. Der aus der Dimethylformamid-Lösung durch Eindampfen gewonnene Rückstand war in Verbindung mit Behensäure wesentlich aktiver als der Verdampfungsrückstand der ursprünglichen iso-Octanlösung. Bei Verwendung von 1 % Emulgator ergaben sich folgende mittlere Teilchengrößen von Bitumen-Emulsionen:

Tabelle 1

Mittlere Teilchengrößen verschiedener Emulsionen

Emulgator	Teilchengröße
1% Cottonpech	3,4 µ
0,8% iso-Octan-Extrakt + 0,2% Behensäure	4,4 µ
0,8% Dimethylformamid-Extrakt + 0,2% Behensäure	2,8 µ

Offenbar lag eine Anreicherung der wirksamen Stoffe im Dimethylformamid-Extrakt vor.

Nachdem die einfache Verteilung bereits eine wesentliche Konzentrierung des gesuchten Wirkungsfaktors ergeben hatte, durfte man hoffen, durch einen systematischen vielstufigen Gang noch weiter zu kommen. Allerdings mußte man von vornherein damit rechnen, daß ein sehr vielteiliges Gemisch aus neutralen, sauren, möglicherweise (wegen eines kleinen Gehaltes an Stickstoff) auch basischen Stoffen vorlag, die sicherlich infolge unterschiedlichen Sauerstoffgehaltes und ungleicher Molekülgrößen weiter differenziert waren. Nach aller Wahrscheinlichkeit lag auch gar nicht ein bestimmter Wirkstoff vor, sondern, wie bei den Fettsäuren, eine Stoffklasse, deren Individuen hinsichtlich ihrer Verteilungskoeffizienten einen ziemlich weiten Größenbereich umfaßten. So konnte man nur die Konzentrierung des Wirkfaktors erwarten, nicht aber die Isolierung eines bestimmten Wirkstoffes.

Als Gerät stand ein Gegenstromextraktor nach Jantzen [10] zur Verfügung, bestehend aus 20 hintereinander geschalteten U-Rohren von je 100 ml Inhalt. In das erste Rohr wurden 50 ml Dimethylformamid und 50 ml iso-Octan gegeben, das ungefähr 9 Gramm des Destillationsrückstandes enthielt; beide Phasen waren vorher gegenseitig abgesättigt. Um das Gleichgewicht zwischen den beiden Flüssigkeiten herzustellen, wurde das Austauscherpaket fünf Minuten lang mit einer Geschwindigkeit von 30 U/min gedreht. Nach dem Absitzen wurden in das zweite Rohr 50 ml Dimethylformamid (gesättigt mit iso-Octan) eingefüllt und die leichte iso-Octan-Phase aus dem ersten Rohr mit Hilfe neuen iso-Octans in das zweite verschoben. Nach diesem Prinzip wurde allmählich der ganze Apparat gefüllt und dabei eine fraktionierte Verteilung des Gemisches auf die Rohre erreicht.

Eine in den Rohren zunächst auftretende Emulsion ließ sich durch einen Zusatz von 5% iso-Propanol weitgehend beseitigen. Nach abgeschlossener Verteilung wurden die Rohre mit einer Pipette entleert, je zwei oder drei Gefäße zu einer Fraktion zusammengefaßt (s. Tabelle 2) und in einem Scheidetrichter die Schichten getrennt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum verdampft und

von den so erhaltenen Extrakten folgende Daten ermittelt: Menge, Verteilungskoeffizient, Neutralisationszahl, Verseifungszahl, Esterzahl, Stickstoffgehalt und die Teilchengröße einer Bitumen-Emulsion, die sich bei Verwendung einer Mischung von 0,8 % Extrakt und 0,2 % Behensäure als Emulgator einstellte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2
Ergebnisse der fraktionierten Verteilung

Rohrnummer		Menge gesamt g/Rohr		VK	NZ	VZ	EZ	%N	TG
1 - 3	oben	0,0605	0,020	0,11	29,2	167,6	138,4	-	-
	unten	0,3070	0,102		61,7	173,7	112,0	-	9,5
4 - 5	oben	0,0760	0,038	0,35	30,9	155,1	124,2	-	-
	unten	0,2008	0,100		46,2	169,5	123,3	0,39	5,6
6 - 7	oben	0,1501	0,075	0,70	42,1	195,3	153,2	0,36	-
	unten	0,1470	0,074		46,3	163,6	117,3	0,36	5,2
8 - 10	oben	0,7792	0,259	0,78	22,0	140,0	118,0	0,40	3,9
	unten	0,5969	0,198		37,4	152,9	115,5	0,51	3,5
11 - 13	oben	1,6036	0,535	1,77	22,3	139,0	116,7	0,26	3,9
	unten	0,8845	0,294		28,5	156,7	128,2	0,29	4,0
14 - 15	oben	1,4291	0,715	3,66	10,3	122,0	111,7	0,19	9,0
	unten	0,3601	0,180		27,2	145,6	118,4	0,28	4,4
16 - 17	oben	1,3554	0,680	8,35	5,7	109,9	104,2	0,09	12,5
	unten	0,2072	0,103		17,7	172,2	154,5	0,22	5,2
18 - 20	oben	1,3627	0,455	15,8	3,8	121,7	117,9	0,11	16,0
	unten	0,1385	0,046		16,3	146,7	130,4	-	-

Gesamtmenge: 9,6586 g = 100,0 %
davon oben : 6,8166 g = 64,6 %
davon unten: 2,8420 g = 35,4 %

Erläuterungen:
VK = Verteilungskoeffizient
NZ = Neutralisationszahl
VZ = Verseifungszahl
EZ = Esterzahl
TG = Teilchengröße in µ

Die Wirkung der Gegenstromverteilung wurde leider dadurch empfindlich gestört, daß mit zunehmender Auftrennung der Komponenten eine wachsende Ausscheidung sehr feiner fester Teilchen unter Bildung beständiger Emulsionen auftrat. Wahrscheinlich bestanden sie aus hochmolekularen Stoffen, die ausfielen, nachdem durch den Verteilungsvorgang Lösungsvermittler entfernt worden waren. Diese Emulsionsbildung ließ sich auch durch Zusatz anderer Lösungsmittel nicht unterdrücken. Immerhin konnte nach längerem Stehen scharf entmischt werden.

In Bild 1 sind die Substanzmengen, die sich jeweils in der unteren und in der oberen Schicht, berechnet auf je ein Rohr, befanden, gegen die Nummern der Rohre aufgetragen. Die horizontalen Linien geben die Mittelwerte wieder, die für die einzelnen Fraktionen experimentell gefunden wurden. Die Kurven bedeuten die wahrscheinlichen Mengen in jedem der Rohre. Man erkennt für die Mengen in den unteren Schichten ein kräftiges, wenn auch ziemlich breit an- und auslaufendes Maximum für Rohr 12. Für die oberen Schichten liegt ein entsprechendes Maximum im Rohr 15 vor. Die Kurve der Verteilungskoeffizienten zeigt für die Rohrgruppen 6 bis 10 einen ausgeprägten Haltepunkt. Die Andeutung eines zweiten Haltepunktes könnte man in dem Wendepunkt erblicken, der den Rohren 14, 15 entspricht. Im ganzen geben die Diagramme keine klaren Aussagen über etwaige besonders ausgezeichnete Komponenten des Gemisches; viel mehr war eigentlich auch nicht zu erwarten, wenn man von der Vorstellung ausging, daß in dem Gemisch zahlreiche Homologe verschiedener Stoffklassen vorlagen.

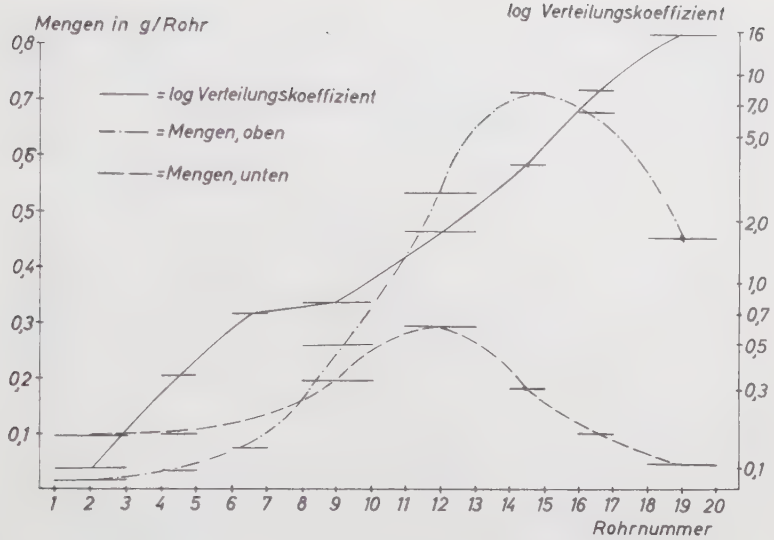


Bild 1

Ergebnisse der Verteilung
Mengen in der oberen und unteren Schicht
berechnet auf je ein Rohr.
Logarithmus des Verteilungskoeffizienten
berechnet auf je ein Rohr.

Ein besseres Bild über den Verbleib der für die Emulgierung aktiven Stoffe ergibt sich, wenn man die Teilchengrößen der Emulsionen gegen die Rohrnummer aufträgt, Bild 2.

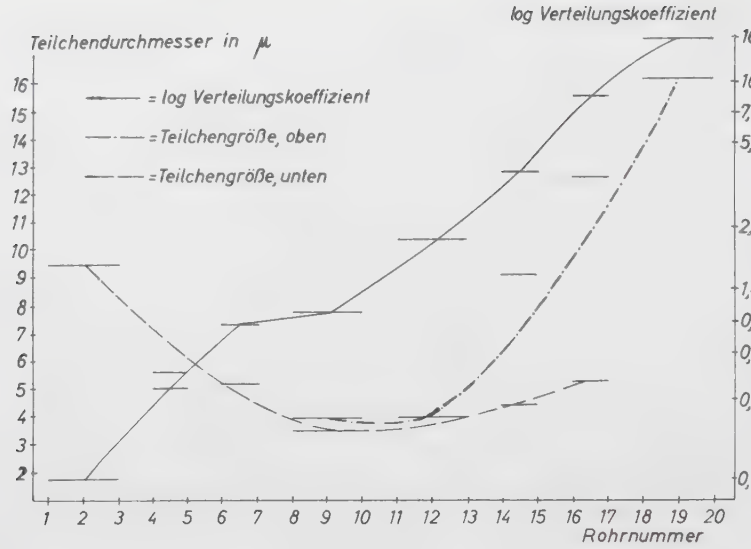


Bild 2

Ergebnisse der Verteilung Teilchengrößen (µ) von Bitumen-Emulsionen bei Verwendung der oberen und unteren Extrakte als Emulgator in Abhängigkeit von der Rohrnummer. Logarithmus des Verteilungskoeffizienten berechnet auf ein Rohr.

In den unteren Schichten der Rohrgruppe 8 bis 13 liegen diese aktiven Stoffe augenscheinlich stark angereichert vor, während die mengenmäßig reichen, leichten iso-Octan-Schichten in den Rohrgruppen 14 bis 20 nur wenig von wirksamer Substanz enthalten. Daß die Aktivität der in den Rohren 1 bis 7 enthaltenen Stoffe verhältnismäßig gering ist, erscheint weniger wichtig, weil hier nur kleine Mengen vorliegen. Aus der im Bild 2 nochmals dargestellten Kurve der Verteilungskoeffizienten ergibt sich, daß dieser für den Hauptteil der aktiven Stoffe Werte um eins besitzt. Daraus darf man schließen, daß die aktiven Stoffe einen erheblichen Anteil von stark polaren Gruppen enthalten müssen, denn Kohlenwasserstoffe oder auch neutrale Ester, soweit sie keine freien Hydroxylgruppen besitzen, zeigen weit höhere Verteilungskoeffizienten.

Freie Carboxylgruppen sind wahrscheinlich eine der Hauptursachen des polaren Verhaltens der aktiven Stoffe, denn es besteht wie das Bild 3 zeigt, ein Zusammenhang zwischen der Neutralisationszahl und dem erreichbaren Teilchendurchmesser in den Emulsionen.

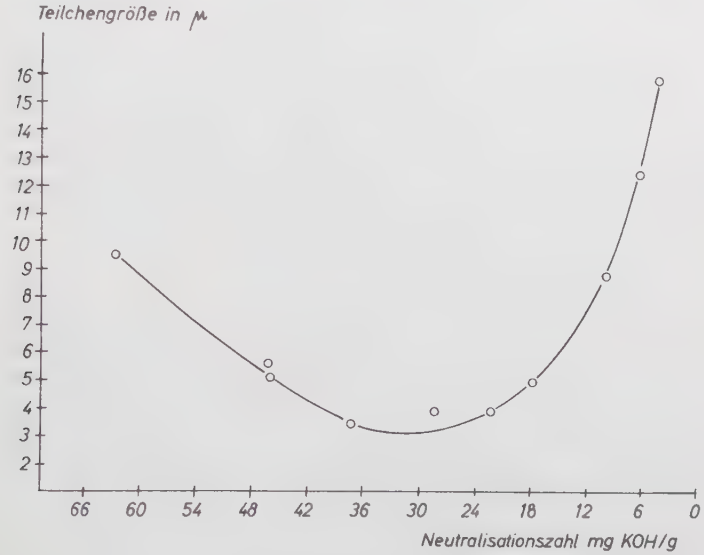


Bild 3

Ergebnisse der Verteilung Teilchengröße (µ) von Bitumen-Emulsionen bei Verwendung von Extrakten als Emulgator in Abhängigkeit von der Neutralisationszahl.

Das Optimum der emulsionsfördernden Wirkung der Fraktionen entspricht einer Neutralisationszahl von etwa 30 mg/KOH/g. Sinkt die NZ unter etwa 20 mg KOH/g, so wachsen die erreichbaren Teilchendurchmesser schnell an; dies tritt besonders für die Stoffe in den iso-Octan-Extrakten der Rohre 14 bis 20 zutage. Auf der anderen Seite sind aber auch Neutralisationszahlen über 40 mg KOH/g ungünstig, wie das Verhalten der Extraktstoffe der Dimethylformamid-Schichten aus den Rohren 1 bis 7 zeigt. Insbesondere gibt der Rückstand aus dem Rohr 1 nur etwa dieselbe Teilchengröße wie reine Behensäure. Vermutlich liegen hier mehr oder weniger polymerisierte gesättigte und ungesättigte Karbonsäuren vor. Unterstellt man, daß in dem Gemisch der aktiven Stoffe (Rohrnummer 8

bis 13) keine wesentlichen Mengen von neutralen Substanzen vorhanden sind, so kann man aus den Neutralisationszahlen mittlere Äquivalentgewichte errechnen. Der NZ 30 mg KOH/g entspricht ein Äquivalentgewicht von ungewähr 1800.

Für die in der Diplomarbeit diskutierte Möglichkeit, daß die im Cottonpech enthaltenen Stickstoffverbindungen mit an der emulgierenden Wirkung beteiligt sein könnten, wurden keine weiteren Stützen gefunden. Zwar waren die wenig wirksamen unpolaren Fraktionen auch stickstoffarm, im übrigen aber lassen die Zahlenwerte der Tabelle 2 keinen Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der Fraktionen und der emulsionsfördernden Wirkung erkennen.

2. Selektive Adsorption am Ionenaustauscher

P. Voogt [11] zeigte eine Möglichkeit, nach der man Gemische von Natriumsalzen der Sulfosäuren, Fettsäureseifen und Nichtionogenem in die drei Komponenten trennt: starke Säuren, schwache Säuren und nichtionische Bestandteile. Dazu wird das Gemisch in alkoholischer Lösung nacheinander über drei Ionenaustauscher geschickt. In der ersten Säule werden die Seifen in die freien Säuren übergeführt, in der zweiten die Sulfosäuren an einen schwach basischen Austauscher gebunden, während mit der dritten Säule die Fettsäuren an dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex 2-X8 (OH^-) festgehalten werden. Eluiert werden die Säuren schließlich mit alkoholischer ätherischer Salzsäure.

Da der iso-octanlösliche Anteil des Destillationsrückstandes eine Neutralisationszahl von 33 mg KOH/g besaß, also ziemlich viel an sauren Bestandteilen enthielt, erschien es nun denkbar, diese Stoffe mit einem stark basischen Ionenaustauscher festzuhalten und so eine scharfe Trennung von eventuell vorhandenen nichtionogenen Bestandteilen zu erreichen.

Zu diesem Zweck ließ ich eine Lösung von 4 Gramm des Extraktes in 100 ml n-Butanol durch 250 ml des stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA 401 (OH^-) laufen. n-Butanol war der niedrigste Alkohol, in dem sich der Rückstand klar löste. Ungefähr 20 % des Extraktes wurden adsorbiert, doch zeigten die nicht festge-

haltenen Anteile immer noch eine Neutralisationszahl von etwa 10 mg KOH/g. Weder diese Fraktion noch die vom Austauscher mit butanolischer Salzsäure abgelösten Anteile waren brauchbare Emulgatoren. Auch die anteilmäßige Mischung der beiden Komponenten ergab mit Behensäure zusammen nur mäßige Wirkung.

Tabelle 3
Trennung am Ionenaustauscher Amberlite IRA 401 (OH^-)
aus n-Butanol

	Menge	NZ	VZ	% N	TG	
Nicht festgehalten	79%	9,5	104,5	0,14	12,0	11,5
Adsorbiert	21%	49,5	198,5	0,40	12,5	

Erläuterung: s. Tabelle 2, Seite 15

Durch die Adsorption von "dimerer Linolsäure" (enthielt auch tri- und höher polymere Anteile), die sich mit alkoholischer Salzsäure quantitativ wieder ablösen ließ, wurde bestätigt, daß an Amberlite IRA 401 (OH^-) auch größere Fettsäuremoleküle festgehalten werden. Offensichtlich ist die Neutralisationszahl von 9,5 mg KOH/g der nicht festgehaltenen Anteile und die Verminderung der Wirkung als Emulgator schon durch eine Veränderung der Substanz durch den basischen Austauscher verursacht. Solche Erscheinungen wurden früher durch die Behandlung des Extraktes mit alkoholischer Kalilauge und jetzt durch die Einwirkung methanolischer Kaliumcarbonat-Lösung beobachtet, wenn auch im letzten Fall nicht so weitgehend.

C. Das Vorkommen von Laktiden in Fettpechen

Durch die Extraktion des Verdampfungsrückstandes aus der Molekulardestillation mit Hilfe von iso-Octan waren Stoffe gelöst worden, die 1 % Glycerin und 28,5 % Unverseifbares, fast nur ß-Sitosterin, enthielten. Nahm man als Grenzfall an, daß ß-Sitosterin vollständig verestert und das Glycerin als Monoglycerid vorlag, so hätte dem Anteil dieser beiden Stoffe eine Verseifungszahl von 40 mg KOH/g entsprochen. Die Verseifungszahl des Stoffgemisches betrug aber 115 mg KOH/g. Es mußten also noch beträchtliche Mengen anderer schwerflüchtiger Ester vorhanden sein, zu deren Verseifung 75 mg KOH/g nötig waren. Der Schluß auf die Anwesenheit von Laktiden erschien als der einleuchtendste.

1. Nachweis durch Bestimmung der Gehalte an Hydroxylgruppen

Verseift man einen Ester, so entsteht aus jeder Estergruppe eine Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe. Bei der Verseifung des isooctanlöslichen Anteils des Destillationsrückstandes entstanden Glycerin und ß-Sitosterin als Alkohole. Die Hydroxylgruppen, die sich durch den Umsatz mit 75 mg KOH/g gebildet hatten, konnten sich also nur noch bei den entstandenen Fettsäuren befinden. Deshalb wurden nun die Gehalte an Hydroxylgruppen im Cottonpech und in den Verseifungsprodukten bestimmt. Um etwaige Zusammenhänge zwischen der Wirksamkeit als Emulgator und dem Prozentgehalt an Hydroxylgruppen erkennen zu können, wurden die Gehalte in mehreren Pechen und deren Verseifungsprodukten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	1 NZ	2 VZ	3 %OH	4 %FS	5 NZ FS	6 %OH FS	7 %UV	8 %OH UV	9 TG
Cottonpech	51,6	147	0,5	76,5	160	2,9	22,2	3,6	3,4
Mischpech 1	52,7	142	0,5	78,5	163	2,2	20,8	3,9	6,8
Mischpech 2	40,3	127	0,5	79,1	158	2,7	21,7	4,0	3,7
Mischpech 3	35,0	117	0,7	77,7	148	2,0	22,6	3,9	7,4
Mischpech 4	59,2	135	0,6	78,7	118	1,6	23,6	2,3	4,4
Mischpech 5	16,5	150	0,0	85,4	167	1,3	12,6	1,8	21,0
Tallölpech	45,4	92	0,5	77,5	128	1,9	24,0	2,2	13,0
Ölsäurepech	65,5	187	-	89,3	178	2,0	10,3	-	3,9

Erläuterungen:

NZ = Neutralisationszahl des Peches

VZ = Verseifungszahl des Peches

%OH = Gewichtsprozent OH-Gruppen nach C.L.Ogg et alii [12] (s.S. 49)

%FS = Gewichtsprozent Fettsäuren nach Spitz und Hönig [13]

$\frac{NZ}{FS}$ = Neutralisationszahl der Fettsäuren

$\frac{\%OH}{FS}$ = Gewichtsprozent OH-Gruppen der Fettsäuren

%UV = Gewichtsprozent Unverseifbares nach Spitz und Hönig [13]

$\frac{\%OH}{UV}$ = Gewichtsprozent OH-Gruppen des Unverseifbaren

TG = mittlere Teilchengröße in μ der Bitumen-Emulsion mit 1 % des Peches als Emulgator

Mischpech = Fettsäurepech ungeklärter Herkunft

Tallölpech = Fettsäurepech von Tallölfettsäuren

Ölsäurepech = Pech aus oxydierter Ölsäure (s.S. 47)

In der Tabelle fällt zunächst auf, daß alle emulgierend wirkenden Ausgangsstoffe bereits Hydroxyl-Anteile enthalten (Spalte 3), während diese in dem kaum wirksamen Mischpech 5 fehlen. Wichtiger erscheint noch, daß die durch die Verseifung erhaltenen Fettsäuren Werte des OH-Gruppen-Gehaltes bis beinah 3 % erreichen. Wenn

man berücksichtigt, daß eine Monohydroxystearinsäure einen solchen von 5,66 % und eine Dihydroxystearinsäure einen solchen von 10,7 % aufweisen würde, so erkennt man, daß ein beträchtlicher Anteil der Fettsäuren Hydroxylgruppen enthalten muß. Ein Vergleich der Spalten 6 und 9 zeigt, daß mit wachsendem Hydroxylgehalt der Fettsäuren die Teilchengröße zurückgeht. Die einzige Ausnahme liegt beim Pech aus oxydierter Ölsäure vor, das allerdings wegen seiner Herkunft mit den Pechen aus Naturstoffen nicht recht verglichen werden kann. Die Werte für den OH-Gehalt des Unverseifbaren (Spalte 8) der ersten vier Peche stehen demjenigen des ß-Sitosterins (4,14 %) ziemlich nahe. Für die entsprechenden Fraktionen aus den anderen Pechen sind die Größen bedeutend geringer.

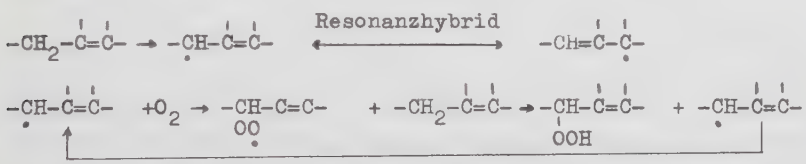
Nach alledem erschien es wahrscheinlich, daß alkoholische Hydroxylgruppen der Fettsäuren in freier oder auch partiell veresterter Form die emulgierende Wirkung der anderen wirksamen Bestandteile des Cottonpeches mit unterstützen. So entstand die Arbeitshypothese, daß kondensierte Hydroxyfettsäuren, also Laktide, die freie Hydroxylgruppen enthalten, mit an der Verbesserung der Emulsionen beteiligt sind.

2. Möglichkeiten der Entstehung von Laktiden

Zur Bildung von Laktiden muß Sauerstoff in die Moleküle der Fettsäuren eingeführt werden. Durch Lufteinwirkung während der Lagerung und der Spaltung der Fette oder durch Luftzutritt infolge nicht ganz dichter Destillationsapparaturen kann eine Reaktion mit Sauerstoff eintreten. Dieser Vorgang wird bewußt angewandt bei der Herstellung der "geblasenen Öle". Von selbst tritt die Oxydation, gefolgt von Polymerisation bei der Filmbildung trocknender Öle ein. Aber auch das "Ranzigwerden" und andere Formen der Zersetzung vieler Fette werden durch atmosphärischen Sauerstoff verursacht. Wegen der spontanen Natur der Oxydation durch Luft unter natürlichen oder fast natürlichen Bedingungen, wird dieser Vorgang als "Autoxydation" bezeichnet. Zur Aufklärung der Reaktionen, die sich bei der Autoxydation abspielen, ist sehr viel Arbeit aufgewendet worden. Diese Untersuchungen sind meist mit

reinen Fettsäuren oder Fettsäureestern durchgeführt worden und erlaubten den Nachweis von peroxydischen Primärprodukten. Die Vorgänge bei der Autoxydation hängen stark von den Bedingungen ab: Art der Fettsäure, Anwesenheit von Katalysatoren oder Inhibitoren, Licht, Temperatur, Vorhandensein von Feuchtigkeit und der Konzentration des Sauerstoffs. Über Verbindungen, die sich aus ungesättigten Fettsäuren und Sauerstoff bei Temperaturen von 200° und höher bilden, ist fast nichts bekannt.

Seit den Arbeiten von Farmer [14] wird allgemein angenommen, daß bei ungesättigten Verbindungen, die in α-Stellung zur Doppelbindung eine Methylengruppe haben, durch die Autoxydation zunächst Hydroperoxyde mit unversehrter Doppelbindung entstehen. Die Autoxydation greift also an den aktiven CH_2-Gruppen an; deshalb wird dieser Vorgang auch als α-Methylen-Mechanismus bezeichnet; er verläuft als Kettenreaktion. [15]



Zu diesen Verbindungen mit aktiven Methylengruppen gehören Ölsäure und Linolsäure. Diese Fettsäuren sind aber die Hauptbestandteile der Fettsäuren des Baumwollsaatöls, die nach Bailey [16] folgende Zusammensetzung haben:

Myristinsäure	1,4 %
Palmitinsäure	23,4 %
Stearinsäure	1,1 %
Arachinsäure	1,3 %
Myristinoleinsäure	0,1 %
Palmitoleinsäure	2,0 %
Ölsäure	22,9 %
Linolsäure	47,8 %

Von den Fettsäuren des Baumwollsaatöls sind also 72,8 % ungesättigt und damit der Autoxydation zugänglich. Die gesättigten Fett-

säuren werden zwar auch durch Sauerstoff angegriffen, doch ist die Geschwindigkeit um Größenordnungen niedriger [17], so daß in erster Linie eine Oxydation der ungesättigten Fettsäuren eintritt.

Die gebildeten Hydroperoxyde sind bei Raumtemperatur verhältnismäßig beständig, erleiden aber raschen Zerfall bei Temperaturen über 150°. Während der Lagerung und Spaltung der Fette wird diese Temperatur kaum überschritten; bei der Destillation der Fettsäuren werden jedoch Temperaturen bis 250° erreicht. Unter diesen Bedingungen zersetzen sich die Hydroperoxyde unter Bildung von Folgeprodukten, über die Farmer und Mitarbeiter [18] für monoungesättigte Verbindungen folgende Angaben machen:

Die Reaktion einer Hydroperoxydgruppe mit einer Doppelbindung liefert eine Hydroxyl- und eine Epoxygruppe (a), ähnlich wie eine Persäure mit einer Doppelbindung unter Bildung der Säure und eines Oxiranringes reagiert (b):

(a) $-CH=CH- + R-OOH \longrightarrow -CH(O)CH- + R-OH$

(b) $-CH=CH- + R-COOOH \longrightarrow -CH(O)CH- + R-COOH$

Dieser Vorgang kann sich auch intramolekular abspielen:

(c) $-CH(OOH)-CH=CH \longrightarrow -CH(OH)-CH(O)-CH-$

Von G. W. Ellis [19] sind bei der katalytischen Oxydation von Elaidinsäure bei 67° nach 12 Stunden 17,4 % Epoxystearinsäure nachgewiesen worden.

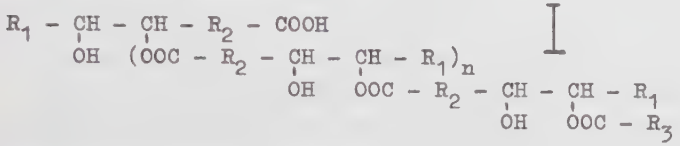
Nun ist bekannt, daß Epoxysäuren bei Temperaturerhöhung leicht unter Bildung hydroxyhaltiger Ester polymerisieren [20]:

(d) $n\ R_1-CH(O)CH-R_2-COOH \longrightarrow$

$$R_1-CH(OH)-CH-R_2-COOH\ (OOC-R_2-CH(OH)-CH-R_1)_{(n-2)}\ OOC-R_2-CH(O)CH-R_1$$

Bei der thermischen Polymerisation anoxydierter ungesättigter Fettsäuren kann der Kettenabbruch durch Reaktion der letzten Epoxygruppe mit einer nicht oxydierten Fettsäure geschehen.

Das Endprodukt einer solchen Reaktionskette ist dann beispielsweise folgende Verbindung:



Im Falle der Ölsäure bedeuten:

$R_1 = CH_3 - (CH_2)_7-$

$R_2 = - (CH_2)_7 -$

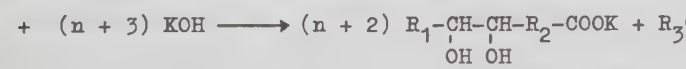
$R_3 = - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3$

Es entstehen also hauptsächlich polymere Laktide, die in Nachbarschaft zur Estergruppe freie Hydroxylgruppen enthalten und durch die nicht veresterte Carboxylgruppe saure Reaktion zeigen müssen. Von den freien OH-Gruppen wird allerdings ein Teil unter den Reaktionsbedingungen (Temperatur bis 250°/Überschuß an freien Fettsäuren) verestert sein.

Die Annahme des Vorkommens solcher Verbindungen paßt zu den Ergebnissen der oben mitgeteilten Analysen der Fettpeche und ihrer Fettsäuren. (s.S. 23)

3. Bestätigung der Hypothese durch Bestimmung von Glykolgruppen

Bei der alkalischen Verseifung einer solchen polymeren Epoxyverbindung I entstehen überwiegend Dihydroxysäuren:



Die quantitative Bestimmung der durch Verseifung entstandenen Hydroxylgruppen der Fettsäuren durch Acetylierung erlaubt freilich nicht den Nachweis glykolischer Gruppierung, vor allen dann nicht, wenn, wie in dieser Arbeit, komplizierte Stoffgemische vorliegen. Nur durch spezifische Reaktionen kann man das Vorliegen von Glykolen beweisen und ihren Anteil bestimmen.

a) Qualitativer Nachweis glykolischer Gruppen
Um festzustellen, ob überhaupt OH-Anteile in glykolischer Gruppierung vorliegen, wurden die Säuren, die durch Verseifung der auf Seite 23 aufgeführten Fettpeche erhalten worden waren, nach einer Vorschrift von Winsauer [21] papierchromatographisch auf die Anwesenheit von α-Dihydroxysäuren geprüft. Tetrahydroxysäuren und Hexahydroxysäuren konnten nicht zugegen sein, da die Säuren durch Ausziehen mit Äther aus wässriger saurer Lösung gewonnen worden waren, und sowohl Tetrahydroxysäuren als auch Hexahydroxysäuren in Äther fast unlöslich sind.[22] Die geringe Wasserlöslichkeit der Dihydroxysäuren wird durch Mischung mit anderen Fettsäuren noch mehr herabgesetzt [23].

Zur Analyse wurden aufsteigende Kurzchromatogramme in dem Lösungsmittelgemisch n-Butanol/Äthanol/Wasser/Ammoniak durchgeführt. Nach dem Trocknen wurden die Flecken nach einer Methode von Metzenberg [24] sichtbar gemacht. Das Verfahren beruht darauf, daß die Glykolgruppen mit einer aufgesprühten Perjodsäurelösung reagieren, wobei das Perjodat zu Jodat reduziert wird. Anschließend wird mit einer Kaliumjodid-Stärkelösung besprüht, die so gepuffert ist, daß nur das Perjodat mit dem Jodid reagiert. Es entstehen also weiße Flecke auf blauem Grund. Als Vergleichssubstanz diente mir 9,10-Dihydroxystearinsäure, die nach den Angaben von Hazura [25] aus Ölsäure erhalten worden war (s.S. 50). Es bildeten sich bei dieser Arbeitsweise aus den Säuren der Fettpeche in jedem Falle mehr oder weniger ausgeprägte helle Flecke, die jedoch meist etwas länglich waren. Wegen der Eigenfärbung der Produkte entstanden allerdings gelbe Flecke auf blauem Hintergrund.

Für Dihydroxystearinsäure war von Winsauer ein R_f-Wert von 0,65 angegeben, der auch durch eigene Untersuchungen bestätigt wurde. Die R_f-Werte der Säuren aus den angegebenen Pechen lagen zwischen 0,60 und 0,65. Wegen der Schwanzbildung war der R_f-Wert nicht immer genau anzugeben. Diese etwas breite Streuung überrascht nicht, weil homologe Begleiter der Dihydroxystearinsäure wahrscheinlich waren, Auch mußte man damit rechnen, daß kleinere Mengen von Trihydroxysäuren vorlagen, die aus den nach der Gleichung (c) auf Seite 26 gebildeten α-Hydroxyepoxyverbindungen

stammen konnten. Für Trihydroxystearinsäure gab Winsauer einen R_f-Wert von 0,52 an.

b. Isolierung von 9,10-Dihydroxystearinsäure aus den Fettsäuren des Cottonpeches

Da fast ein Viertel der Fettsäuren des Baumwollsaatöles aus Ölsäure besteht und sich diese während einer Destillation der Fettsäuren im Rückstand anreichert, ist es denkbar, daß die Ölsäure nach dem auf Seite 27 angegebenen Schema reagiert. In diesem Fall entsteht als eines der Produkte bei der Verseifung des Polymerisates 9,10-Dihydroxystearinsäure. Zum Nachweis dieser Säure wurden die Fettsäuren des Peches durch Erhitzen mit methanolischer Salzsäure in die Methylester überführt, diese zweimal im Hochvakuum destilliert und das gelbe Destillat zweimal nach den Angaben von Bergström und Pääbo [26] getrennt (s.S.51). Diese Autoren benutzten zur Trennung gesättigter Fettsäureester von Dihydroxystearinsäureester eine Säule von Kieselgel/Celite, die aus der Lösung der Ester in Methylenchlorid nur die hydroxylierten Ester adsorbierte. Durch Zusatz von 3 % Methanol zum Methylenchlorid ließen sich die Hydroxysäureester eluieren. Durch einen Vorversuch wurde gefunden, daß man auf diese Weise auch ein Gemisch gesättigter und ungesättigter Säureester von Dihydroxyestern abtrennen kann.

Die nach solchem Verfahren erhaltenen gelblichen Kristalle ließen sich durch dreimaliges Umkristallisieren aus iso-Octan reinigen. Die nun weißen Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von 100°. Der Schmelzpunkt authentischen 9,10-Dihydroxystearinsäureesters lag bei 102° und der Mischschmelzpunkt beider Substanzen bei 100°. Zur Bestätigung der Analyse wurden die Ester verseift und die Schmelzpunkte nach Umkristallisation aus 80%igem Methanol bestimmt:

Schmelzpunkt der isolierten Säure: 130,5°
Schmelzpunkt von 9,10-Dihydroxystearinsäure: 131,5°

In den Fettsäuren des Cottonpeches, die durch Verseifung anfallen, liegt neben anderen Stoffen also 9,10-Dihydroxystearinsäure vor.

c) Quantitative Bestimmung von Glykolgruppen

Nachdem es feststand, daß in den Säuren aus den Fettpechen teilweise erhebliche Mengen an glykolischen OH-Gruppen vorkamen (s.S. 28), wurden die Gehalte analog einer Vorschrift von Siggia [27] bestimmt. Die Substanz wurde dazu in Methanol gelöst und die Glykolgruppen mit einem Überschuß von Perjodsäure in Eisessig zu den entsprechenden Aldehyden oxydiert; die nicht umgesetzte Perjodsäure und das gebildete Jodat wurden nach Zugabe von Kaliumjodid-Lösung potentiometrisch nach der Dead-Stop-Methode mit Natriumthiosulfatlösung titriert (s.S.52). Die erhaltenen Werte für die Fettsäuren der Fettpeche sind in Tabelle 5 aufgeführt:

Tabelle 5

Glykolgruppen in Fettsäuren aus verschiedenen Fettpechen

Art d. Peches	% OH-Gruppen in glykol. Anordnung	% OH-Gruppen gesamt
Cottonpech	2,5	2,9
Mischpech 1	1,1	2,2
Mischpech 2	1,6	2,7
Mischpech 3	1,0	2,0
Mischpech 4	1,3	2,6
Mischpech 5	0,6	1,3
Tallölpech	0,8	1,9
Ölsäurepech	1,5	2,0

Es kommen in den Säuren Glykolgruppen vor; ihr Anteil ist zwar teilweise beträchtlich geringer als der Gesamt-Hydroxylgehalt, aber doch bedeutend. Wäre beispielsweise die Glykolreaktion der Säuren aus Cottonpech allein auf Dihydroxystearinsäure zurückzuführen, so würde die Rechnung einen Gehalt von über 25 % dieses Stoffes in den gesamten Säuren ergeben.

d) Berechnung des mittleren Molekulargewichtes der Laktide im Cottonpech

Vom iso-octanlöslichen Anteil des Destillationsrückstandes vom Cottonpech waren folgende Daten festgestellt [6]:

Neutralisationszahl: 23,1 mg KOH/g Glyceringehalt: 10 mg/g
Verseifungszahl : 114,3 mg KOH/g Unverseifbares,
Esterzahl : 91,2 mg KOH/g ätherlöslich : 28,5 %
Fettsäuren : 71,0 %

Äquivalentgewicht der Fettsäuren: 318
Zusätzlich wurde bestimmt:
Hydrierjodzahl der Fettsäuren nach Kaufmann [28]: 48,6 $gJ_2/100$ g
Glykolgehalt der Fettsäuren: 2,5 %

Aus diesen Angaben kann man das mittlere Molekulargewicht der vorhandenen Laktide unter Benutzung einiger Annahmen angenähert berechnen:

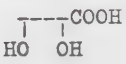
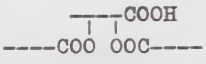
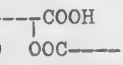
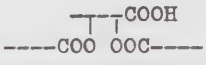
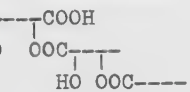
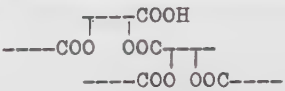
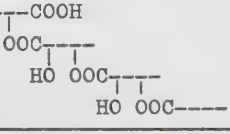
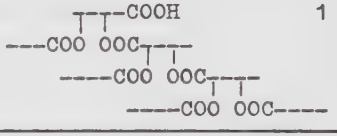
Esterbilanz für den iso-octanlöslichen Anteil des Rückstandes aus der Molekulardestillation

	Menge g	Verbrauch mg/KOH
Gesamtes Gemisch	1,000	91,2
Anteil für Glycerid und Sitosterinester:		
1% Glycerin als Monoolein gerechnet, entspricht	0,042	6,8
28,5% Sitosterin als Ölsäureester gerechnet, entspricht	0,465	30,7
	0,507	37,5
Verbleibender Anteil als Laktid gerechnet	0,493	53,7

Esterzahl des Laktidanteils: $\frac{53,7 \cdot 1}{0,493} = 109,0$ mg KOH/g

Neutralisationszahl " : $\frac{23,1 \cdot 1}{0,493} = 46,8$ mg KOH/g

Es sei angenommen, daß die Laktide in verschiedenen Polymerisationsgraden vorliegen. Dann sind zwei Grenzfälle des Veresterungsgrades der Hydroxylgruppen möglich. Es können entweder alle oder keine dieser OH-Gruppen mit Fettsäuren verestert sein. Dazwischen sind natürlich alle Übergänge denkbar. Für die niederen Polymerisationsgrade ergeben sich die folgenden vereinfachten Strukturformeln der beiden Grenzfälle:

PG	a) OH-Gruppen nicht verestert	SÄ	EÄ	b) OH-Gruppen voll verestert	SÄ	EÄ
1		1	0		1	2
2		1	1		1	2
3		1	2		1	4
4		1	3		1	6
n		1	(n-1)		1	(2n-2)

Dementsprechend ergibt sich der Polymerisationsgrad aus den Äquivalenten für Säure und Ester:

a)	b)
$\text{mittlerer PG} = \frac{\text{Säure + Ester}}{\text{Säure}}$	$\text{mittlerer PG} = \frac{2 \cdot \text{Säure + Ester}}{2 \cdot \text{Säure}}$
$= \frac{109{,}0 + 46{,}8}{46{,}8}$	$= \frac{93{,}6 + 109{,}0}{93{,}6}$
$= 3{,}3$	$= 2{,}2$

Das mittlere Molekulargewicht für Polymerisate aus Epoxystearinsäure und Ölsäure beträgt dann:

a)	b)
MG = 967	MG = 956

Erläuterungen:

PG = Polymerisationsgrad

SÄ = Säureäquivalent

EÄ = Esteräquivalent

MG = Molekulargewicht

Die Zahlen für den Polymerisationsgrad und das Molekulargewicht können freilich nur als ungefähre gelten, denn sie beruhen auf

Voraussetzungen, die nur annähernd zutreffen werden. Immerhin zeigen sie, daß wirksame Derivate der Polyepoxystearinsäure einen nur mäßigen Polymerisationsgrad aufweisen, der in der Größenordnung zwei bis drei liegen dürfte. Diese Abschätzung wird, wie später auszuführen ist (s.S.38), durch die Prüfung von synthetischen Polymerisaten aus reiner Ölsäure gestützt.

Die Vorstellung, daß niedere Polymere von Epoxysäuren die hauptsächlichen Träger der emulsionsfördernden Eigenschaft der Fettpeche sind, steht in Einklang mit den Feststellungen von Katchalsky [29], daß die Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch oberflächenaktive Polymere im allgemeinen umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Polymerisationsgrad ist.

Einen weiteren Hinweis dafür, daß Fettpeche keine großen Anteile an hohen Polymeren enthalten können, darf man aus den Mitteilungen von Abraham [30] ziehen, nach dem auf Grund kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen die mittleren Molekulargewichte von Fettpechen zwischen 370 und 680 liegen sollen. Allerdings waren die von dem Autor genannten Peche arm an Sterinen ($< 5\%$), deren Fettsäureester für sich schon hohe Molekulargewichte von etwa 675 aufweisen.

4. Beziehung zwischen Wirksamkeit eines Peches und dem Glykol-Anteil seiner Fettsäuren

Vergleicht man die mittlere Teilchengröße einer Bitumen-Emulsion, die mit 1 % Fettpech als Emulgator erzielt wird, mit dem Prozentgehalt der OH-Gruppen in glykolischer Anordnung in den Fettsäuren dieses Peches, so ergibt sich ein charakteristischer Zusammenhang.

Tabelle 6

Art	Teilchengröße	% Glykolgruppen
Cottonpech	3,4 µ	2,5 %
Mischpech 2	3,7 µ	1,6 %
Ölsäurepech	3,9 µ	1,5 %

Fortsetzung Tabelle 6

Art	Teilchengröße	% Glykolgruppen
Mischpech 4	4,4 µ	1,3 %
Mischpech 1	6,8 µ	1,1 %
Mischpech 3	7,4 µ	1,0 %
Tallölpech	13,0 µ	0,8 %
Mischpech 5	21,0 µ	0,6 %

In einem Diagramm, in dem die durchschnittlichen Teilchengrößen gegen die Glykol-Anteile der Fettsäuren aufgetragen sind, erhält man folgende Kurve:

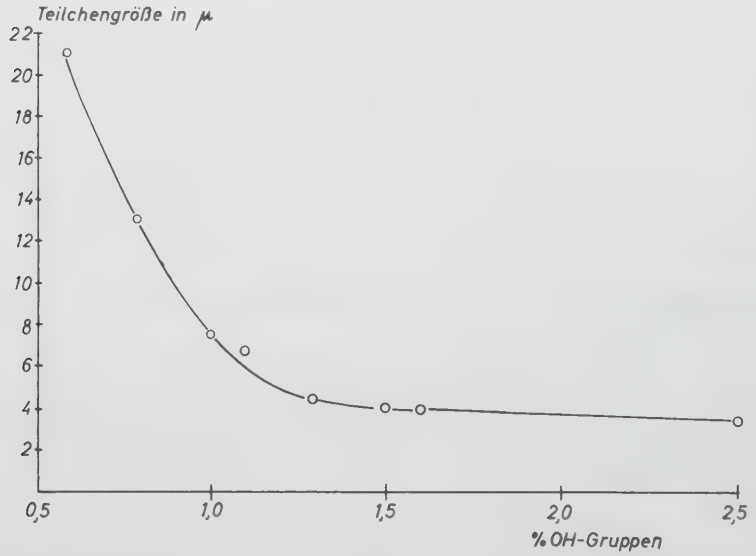


Bild 4

Teilchendurchmesser von Bitumen-Emulsionen (µ) in Abhängigkeit von dem Gehalt an glykolischen OH-Gruppen in den freien Fettsäuren der als Emulgator verwendeten Fettpeche.

Der hyperbelähnliche Verlauf der Kurve gleicht nun in überraschender Weise dem Zug einer Kurve, die man erhält, wenn man den Teilchendurchmesser in Abhängigkeit von der Emulgatormenge darstellt. Bei Verwendung von Cottonpech als Emulgator hatte ich das in der Abbildung 5 dargestellte Diagramm erhalten [6].

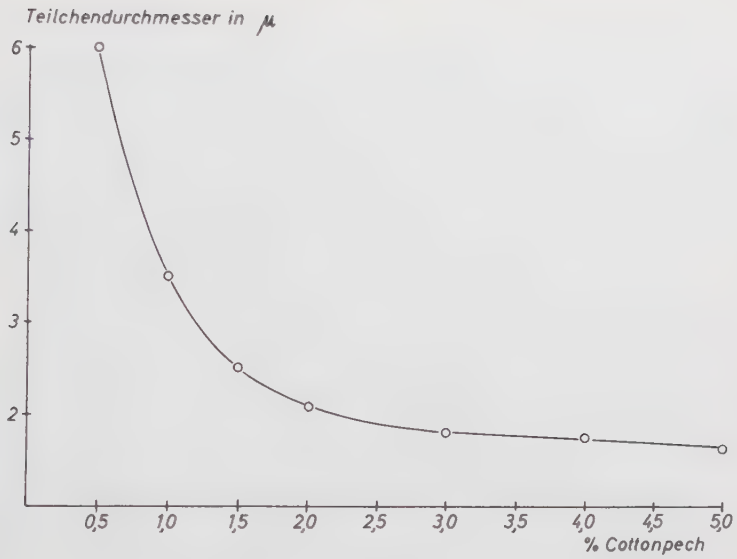


Bild 5
Teilchendurchmesser (µ) von Bitumen-Emulsionen
in Abhängigkeit von der Emulgator-Konzentration

Es zeigte, daß mit zunehmender Menge des Emulgators die Teilchengröße zunächst schnell zurückging, daß aber von einer gewissen Konzentration an weitere Zusätze nur noch wenig wirkten. Es wurde angenommen, daß in dem kritischen Übergangsgebiet ungefähr eine monomolekulare Bedeckung der Oberfläche der Teilchen erreicht war.

In ganz ähnlicher Weise scheinen polymerisierte Epoxyfettsäuren nach dem Bild 4 zu wirken. Freilich zeigen sie, wie oben bei der Besprechung des iso-Octan-Extraktes dargelegt wurde, für sich allein keine Effekte, sondern erst dann, wenn sie im richtigen Mengenverhältnis zu gleichzeitig anwesenden Fettsäuren stehen. Man kann dieses Verhältnis sogar angenähert abschätzen. Legt man einerseits den Prozentgehalt an OH-Gruppen am Scheitelpunkt der Kurve, Bild 4, und ein mittleres Molekulargewicht der Polyepoxy-Fettsäuren von 1100 zu Grunde und andererseits einen Gehalt der Peche von 20% an freien Fettsäuren vom mittleren Molekulargewicht 300, so ergibt sich: Polyepoxy-Fettsäuren/Fettsäuren = 1:7. Wenn dieser geschätzte Wert auch keinen Anspruch auf

Genauigkeit erhebt, so zeigt er doch, daß verhältnismäßig wenig an Polyepoxy-Fettsäuren genügen, um die emulsionsfördernde Eigenschaft von Fettsäuren hoch zu steigern. Jedenfalls scheint ein ungefähr bestimmtes Zahlenverhältnis zwischen den beiden Stoffklassen für hohe Effekte notwendig zu sein. Eine Steigerung des Gehaltes an Polyepoxy-Fettsäuren über den Scheitelwert der Kurve Bild 4 hinaus bessert zwar zunächst den Effekt noch etwas. Weitere starke Erhöhung des Gehaltes muß schließlich zu einer Verminderung der Wirkung führen, denn die Polyepoxy-Fettsäuren allein sind ja nicht wirksam.

Da hier nicht sehr viele Fettpeche untersucht wurden, können die dargestellten Beziehungen zwischen dem emulsionsfördernden Effekt der Peche und dem Gehalt an glykolisch substituierten Polyfettsäuren zahlenmäßig noch nicht als endgültig angesehen werden, denn die Wirkung der Fettpeche ist erwiesenermaßen auch von anderen Faktoren bedingt. Auf den Einfluß der Kettenlänge der freien Fettsäuren ist schon oben hingewiesen; niedere emulgieren schlecht, erst bei der Behen- oder Lignocerinsäure stellt sich die ungefähr optimale Wirkung ein. Auch daß Monoglyceride die Dispergierung des Bitumens fördern, ist erwähnt. Darüber hinaus erscheint es nicht ausgeschlossen, daß noch andere Faktoren mitwirken. Bei der Gegenstromverteilung des Rückstandes aus der Molekulardestillation (s.S. 16) wurde die Abscheidung kleiner Mengen fester hochpolymerer Stoffe gerade in den aktiven Fraktionen und die Bildung sehr haltbarer Emulsionen beobachtet. Es mag sein, daß auch bei der Emulgierung von Bitumen Abscheidung von festen Stoffen an den Grenzflächen mitwirkt.

D. Versuche an Modellsubstanzen

Aus den Analysendaten von Fettpechen konnte geschlossen werden, daß neben freien Fettsäuren der Kettenlänge C-20 bis C-22 und Monoglyceriden oligomere Laktide an der Bildung feinteiliger Bitumen-Emulsionen beteiligt sind. Zur Prüfung dieser Hypothese wurden solche Laktide hergestellt und ihre Eignung als zusätzliche Emulgator-Komponente geprüft.

1. Lineare Polyester aus 9,10-Epoxystearinsäure

Nach einer Vorschrift von Swern et al. [31] wurde Ölsäure mit Peressigsäure epoxydiert (s.S.53). Die so gewonnene 9,10-Epoxystearinsäure zeigte folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt, gef.: 55,5° Literatur [31]: 55,8°
Epoxydgehalt, gef.: 5,18 % ber.: 5,36 %
(derOxirangehalt wurde analog einer Vorschrift von Swern [32] bestimmt; s.S.53).
Neutralisationszahl; gef.: 188 mg KOH/g, ber.: 189 mg KOH/g

Wie von Swern und Mitarb. [20] angegeben, wurde diese 9,10-Epoxystearinsäure bei 120° thermisch polymerisiert. Dabei wurde die Dauer des Erhitzens variiert. Die so erhaltenen Polymerisate prüfte man auf ihre Wirksamkeit als weiteren Emulgator-Zusatz, indem man je 0,8 % mit 0,2 % Behensäure und 0,1 % Monostearin mischte und als Emulgator für Bitumen-Emulsionen einsetzte. Die analytischen Daten der Polymerisate und die gemessenen Teilchengrößen, die bei den Emulgierungsversuchen erhalten wurden, sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Die aufgeführten Molekulargewichte sind aus den Werten der Neutralisationszahl, der Verseifungszahl und denen des Epoxydgehaltes errechnet.

Tabelle 7

Stunden	NZ	VZ	Epoxydgehalt	MG	Aussehen	TG
0	188	188	5,18 %	298	weiße Kristalle	16,0
4	92,2	188	1,79 %	608	viskose Flüssigkeit	10,0
7	72,9	188	1,15 %	769	" "	10,0
15	57,3	190	0,74 %	950	" "	8,0
22	47,4	189	0,37 %	1182	fadenziehende Fl.	7,6
32	43,3	190	0,27 %	1295	" "	8,5
47	39,5	188	0,15 %	1420	" "	9,0
55	37,4	182	0,15 %	1500	Kautschukähnlich	9,0
71	ca 10	182	-	ca5600	Gel	10,5
76	unlöslich in allen benutzten Lgm.				Gel	

Die meisten Polymerisate waren aktiv; die beste Wirksamkeit zeigte das Produkt vom Molekulargewicht 1182 mit einer Teilchengröße von 7,6 µ. Die entstandenen hydroxylhaltigen Ester sind also oberflächenaktiv.

In mehreren Patenten sind Verfahren angegeben, um zu ähnlichen Polyestern als Emulgatoren für Bitumen-Emulsionen zu gelangen (33, 34, 35). Hierzu werden meist Oxyfettsäuren, gegebenenfalls mit einem Katalysator versetzt, auf höhere Temperaturen gebracht. Dabei entstehen Gemische von nicht umgesetzten Säuren und Estern.

Nach einer ebenfalls von Swern et al. [36] stammenden Vorschrift wurde aus Linolsäure 9,10-12,13-Diepoxystearinsäure erhalten (s.S. 54).

Polymerisate aus dieser Di-epoxystearinsäure und Mischpolymerisate von 9,10-Epoxystearinsäure mit 9,10-12,13-Di-epoxystearinsäure zeigten jedoch durchweg so schlechte emulsionsfördernde Eigenschaften, daß diese Produkte nicht weiter untersucht wurden.

In einer Reihe von Experimenten wurde der Einfluß verschiedener Zusätze beim Polymerisieren von 9,10-Epoxystearinsäure auf die

emulsionssteigernde Wirkung geprüft. Dazu wurden wechselnde Mengen der betreffenden Substanz zu je 2,5 g Epoxystearinsäure gegeben, 26 oder 50 Stunden auf 120° erhitzt, von dem entstandenen Polymerisat 0,8 % mit 0,2 % Behensäure und 0,1 % Monostearin gemischt und als Emulgator eingesetzt. Dabei erwiesen sich stickstoffhaltige Derivate von Epoxystearinsäure, wie 9,10 (10,9)-Aminohydroxystearinsäure, 9(10)-N-Dimethylamino-10(9)-hydroxystearinsäure, 9(10)-N-Diäthanolamino-10(9)-hydroxystearinsäure und 9(10)-N-Stearylamino-10(9)-hydroxystearinsäure, die nach Angaben von Swern [37] hergestellt worden waren, als unwirksam. Auch technische dimere Linolsäure, die allein oder im Gemisch mit Behensäure ebenfalls nicht aktiv war, steigerte in keiner Konzentration die Wirksamkeit der Polymerisate. Allerdings haben nach Untersuchungen von Petit [38] die handelsüblichen dimeren Fettsäuren eine sehr komplexe Zusammensetzung.

Eine Steigerung der dispergierenden Wirkung wurde jedoch durch den Zusatz von Fettsäuren erreicht.

Tabelle 8

Teilchengrößen der Emulsionen verschiedener Polymerisate nach 26 Stunden bei 120°

Zusammensetzung	NZ	VZ	TG
2,5 g EOS	47,7	187	7,5
2,5 g EOS + 1 g Ölsäure	82,0	168	4,6
2,5 g EOS + 1 g Linolsäure	67,1	185	6,6
2,5 g EOS + 1 g Linolensäure	64,9	192	7,4
2,5 g EOS + 1 g Stearinsäure	75,0	187	4,5
2,5 g EOS + 1 g Behensäure	68,4	181	4,4

Erläuterungen:
NZ = Neutralisationszahl
VZ = Verseifungszahl
TG = Teilchengröße der Bitumen-Emulsion in µ
EOS = 9,10-Epoxystearinsäure

In der Tabelle fällt die bedeutend höhere Aktivität der mit Ölsäure, Stearinsäure und Behensäure hergestellten Polymerisate auf. Diese Steigerung der Wirksamkeit kann durch die Annahme erklärt werden, daß diese zugesetzten Säuren die Bildung hochmolekularer Produkte durch Kettenabbruch verhindern. Linolsäure und Linolensäure eignen sich offenbar schlechter, weil sie an sich schon zur Polymerisation neigen.

Eine ähnliche Steigerung konnte bei einer Polymerisationsdauer von 50 Stunden mit Hilfe eines Gemisches von Ölsäure mit ß-Sitosterin bzw. Cholesterin erzielt werden. Das für diese Versuche nötige ß-Sitosterin war durch Verseifung des Cottonpeches gewonnen worden (S.S. 54).

Tabelle 9
Teilchengröße der Emulsionen verschiedener Polymerisate nach 50 Stunden bei 120°

Zusammensetzung	NZ	VZ	TG
2,5 g EOS + 1 g Ölsäure + 1 g ß-Sitosterin	51	150	4,2
2,5 g EOS + 1 g Ölsäure + 1 g Cholesterin	55	156	3,5
2,5 g EOS + 1 g Behensäure + 1 g ß-Sitosterin	41	141	4,2

Erläuterungen: s. Tabelle 8

Die Gegenwart von Sterinen bei der Polymerisation steigert die Aktivität des Produktes merklich. Aus dem realtiv hohen Verhältnis von VZ zu NZ darf man schließen, daß die Hydroxylgruppe der Sterine im wesentlichen mit den Carboxylgruppen unter Esterbildung reagiert. Die andere mögliche Umsetzung, nämlich die mit der Epoxygruppe unter Ätherbildung, würde weder die NZ noch die VZ beeinflussen. Da die Temperatur von 120° für die schnelle Bildung von Estern zu niedrig erschien, wurde nun noch versucht, ob man durch höhere Wärmegrade aktivere Produkte erhält. Ansätze, die zunächst 50 Stunden lang auf 120° erwärmt waren, wurden nach der Entnahme von Analysenproben weitere drei Stunden auf 200° erhitzt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Teilchengröße verschiedener Polymerisate nach 50 Stunden bei 120°, bzw. 50 Stunden bei 120° + 3 Stunden bei 200°

Dauer/Temp.	Zusammensetzung	NZ	VZ	EZ	TG
50 h/120°	2,5g EOS + 2g Öls. + 1g Sterin	67	164	97	5,4
50 h/120° +3 h/200°	2,5g EOS + 2g Öls. + 1g Sterin	43	166	123	3,7
50 h/120°	2,5g EOS + 2g Behens. + 1g Sterin	58	143	85	5,0
50 h/120° +3 h/200°	2,5g EOS + 2g Behens. + 1g Sterin	37	141	104	3,1

Erläuterungen: S. Tabelle 8

Wie aus der jeweiligen Abnahme der Neutralisationszahlen und der damit verbundenen Zunahme der Esterzahlen hervorgeht, wurden bei der hohen Temperatur freie Carboxylgruppen verestert. Der Polymerisationsgrad nahm nicht im gleichen Maße zu; die Produkte waren noch gut löslich. Nach Messungen von Miller [39] soll bei 82° noch keine Veresterung oxydativ gebildeter Hydroxylgruppen eintreten. Diese Angaben kann man so ergänzen, daß die Veresterung auch bei 120° noch langsam läuft. Bei 200° dagegen findet schon rascher Umsatz statt.

Aus den Versuchen mit 9,10-Epoxystearinsäure ergibt sich, daß polymere, hydroxylhaltige Laktide grenzflächenaktive Eigenschaften zeigen. Ihre Eignung, als Zusatzkomponente neben Fettsäuren und Monoglyceriden, Bitumen-Emulsionen zu stabilisieren, steigt beträchtlich beim Zusatz gesättigter Fettsäuren, die wohl zum raschen Kettenabbruch beitragen. Auch durch ungesättigte Fettsäuren wird die Aktivität erhöht, wenn gleichzeitig Sterine eingesetzt werden; vielleicht tragen sie zur Versteifung des Grenzflächenfilmes bei [40]. Mit partieller Veresterung der OH-Gruppen tritt eine weitere Steigerung der Wirksamkeit ein. Es liegen dann Produkte vor, die den in natürlichen Fettsäurepechen vorkommenden Stoffen sehr ähnlich sein dürften.

2. Oxydationsprodukte von Ölsäure

Nachdem, ausgehend von der 9,10-Epoxystearinsäure, wirksame Emulgatoren aufgefunden worden waren, sollte anschließend geprüft werden, ob solche Stoffe auch durch unmittelbare Oxydation von Ölsäure mit Sauerstoff erhalten werden, also unter Bedingungen, die denen bei der technischen Destillation von Fettsäuren in nicht ganz dichten Vakuumapparaten ähneln.

Dazu wurden durch je 10 g Ölsäure aus einer Kapillare von etwa 1 mm Durchmesser drei Liter Sauerstoff pro Stunde geschickt. Die Temperatur der Ölsäure und die Dauer der Oxydation wurden ebenso wie verschiedene Zusätze bei den einzelnen Versuchen geändert. Nach beendeter Einleitung wurden die flüchtigen Bestandteile durch eine Hochvakuum-Destillation abgetrennt. Die Temperatur stieg bei diesen Destillationen auf 200° bei einem Vakuum von 10^{-5} Torr. Nach einer Stunde wurde abgebrochen und der Rückstand auf seine Eignung geprüft. Eine Mischung von 0,95 % des Rückstandes mit 0,05 % Monopalmitin diente als Emulgator für Bitumen-Emulsionen.

Während des technischen Prozesses, der zu den Fettsäurepechen führt, kann die Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren im kalten und/oder im warmen Zustand stattfinden. Im kalten Zustand finden alle Autoxydationen bis zur eigentlichen Destillation der Fettsäuren statt, also Reaktionen mit atmosphärischem Sauerstoff während der Lagerung, des Transportes von Saat und Öl sowie bei der Gewinnung der Fette, bei denen die Temperatur kaum über 100° steigt. Der warme Zustand liegt vor bei der Spaltung der Fette und bei der Vakuumdestillation der Fettsäuren, bei der Temperaturen bis 250° erreicht werden. Hier können neben Sekundärreaktionen der in der ersten Phase entstandenen Autoxydationsprodukte auch neue Umsetzungen mit eindringendem Luftsauerstoff auftreten. Vor allem aber wird man mit der Einwirkung der Luft durch Undichtigkeiten der Apparatur während der Destillation rechnen müssen. Dieser Einfluß wird sich in modernsten Anlagen, die für niedrige Drücke gebaut sind und dementsprechend hochwertige Dichtungen aufweisen, nicht so sehr auswirken, wie in dis-

kontinuierlich betriebenen Apparaturen, die wegen einfacherer Ausführung der Dichtungsflächen und der Absperrorgane relativ viel mehr Luft eintreten lassen. Dazu kommt, daß die Verweilzeit des Gutes bei absatzweisem Betrieb groß ist; wird mit laufendem Nachziehen roher Säure gearbeitet, kann sie, bezogen auf das Pech, Tage betragen [30]. Überschlägig berechnet erscheint es durchaus möglich, daß während eines solchen Prozesses mehrere Kilogramm Luftsauerstoff auf 100 kg Fettsäurepech gewirkt haben.

Um den Einfluß der Autoxydationsprodukte der "kalten Phase" zu erkennen, wurde Ölsäure bei 85° 14 bis 48 Stunden mit Sauerstoff behandelt. Der nach einer Hochvakuumdestillation verbliebene Destillationsrückstand erwies sich jedoch in allen Fällen als wenig aktiv; Teilchengrößen von 14 µ wurden erreicht. Auch mehrstündiges Erhitzen auf 200° brachte keine Verbesserung. Ein leichter Anstieg der Wirksamkeit stellte sich ein, wenn nach 24stündiger Oxydation bei 85° noch fünf Stunden bei 200° Sauerstoff eingeleitet worden war; die Teilchengröße sank dann auf 9 µ.

Erfolgte das Durchleiten des Sauerstoffes jedoch von Anfang an bei 200°, so war der mittlere Durchmesser der Bitumen-Teilchen auf 5,6 µ reduziert. So wurden alle folgenden Oxydationen bei 200° durchgeführt, nachdem festgestellt worden war, daß eine stufenweise Steigerung der Temperatur keinen Erfolg brachte.

Im Cottonpech befinden sich etwa 20 % ß-Sitosterin. Deshalb wurde geprüft, wie sich ein Zusatz von ß-Sitosterin zur Ölsäure bei der Oxydation auswirkte.

Tabelle 11

Zusammensetzung	TG nach 9 h	TG nach 14 h
10 g Ölsäure	9,0	5,6
9 g Ölsäure + 1 g ß-Sitosterin	5,0	unlöslich

Erläuterungen: s. Tabelle 8

Dabei ergab sich, daß ß-Sitosterin die Oxydation deutlich förderte. Nach 14stündiger Einwirkung des Sauerstoffes war das Oxydationsprodukt von Ölsäure noch halbfest und ließ sich bei Temperaturerhöhung leicht verflüssigen. Der Zusatz von Sitosterin bewirkte, daß die Viskosität der Ölsäure während der Oxydation wesentlich rascher anstieg. Nach etwa 12 Stunden war die Masse dunkel und gelartig-fest; beim Erwärmen trat Zersetzung ohne Schmelzen ein.

Eine Erklärung für die Förderung der Oxydation durch Sterin liefert die Beobachtung von Janecke und Senft [40], daß Cholesterin durch Sauerstoff leicht in Peroxyde übergeführt wird. Eigene Versuche ergaben, daß ß-Sitosterin noch wesentlich mehr zur Peroxydbildung neigt.

Eine 10 %ige Lösung der Sterine in Paraffinum liquidum wurde in der vorher beschriebenen Weise bei 120° mit fünf Liter Sauerstoff pro Stunde behandelt. Nach drei und sechs Stunden wurden die Peroxydzahlen nach Siggia [42] bestimmt (s.S. 55). In einem Parallelversuch geschah die Oxydation von reiner Ölsäure unter gleichen Bedingungen.

Tabelle 12

Peroxydzahlen nach 3 und 6stündigem Durchleiten von Sauerstoff bei 120°

	POZ	
	nach 3 h	nach 6 h
Paraffinum liquidum	0	0
Cholesterin in Paraff. liquid.	12	49
ß-Sitosterin " " "	54	104
Ölsäure	16	11

Erläuterungen: POZ = Peroxydzahl

Da die Peroxydzahl in Milliäquivalenten Sauerstoff pro kg Substanz angegeben wird, bedeutet eine POZ von 104 für die 10 %ige Lösung des ß-Sitosterins, daß etwa 2 % des Sterins in Peroxyde

übergeführt worden ist. Diese Peroxyde übertragen ihren aktiven Sauerstoff leicht auf die Doppelbindungen von Fettsäuren unter Bildung von Epoxyden, so daß bei der Oxydation von Fettsäuren in Gegenwart von Sitosterin die erwünschten oligomeren Laktide in erhöhtem Maße entstehen. Dafür spricht auch die stärkere Wirkung als Emulgator, solange die Produkte noch löslich sind. Der Einfluß von Sterinen auf die Eignung der Fettsäurepeche als Emulgatoren ist also wahrscheinlich ein doppelter: einmal lenken sie die Reaktion mit dem Luftsauerstoff bei der Oxydation in die gewünschte Richtung und zum anderen tragen sie zur Stabilisierung der Grenzflächenfilme zusammen mit ungesättigten Fettsäuren bei.

Die Art der Reaktionsprodukte, die bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch Sauerstoff entstehen, hängt nun nicht nur von den Temperaturen, der Reaktionsdauer und von der Gegenwart von Sterinen ab. Sie muß auch von der Zusammensetzung der Fettsäuren selbst beeinflußt werden. Hauptsächlich können unter den Bedingungen der Destillation der Säuren des Baumwollsaatöls mehrfach ungesättigte Säuren, polymerisierte Säuren und gesättigte Fettsäuren die Ölsäure begleiten. Deshalb wurde die Wirkung von Linolsäure, dimerer Linolsäure und Behensäure untersucht.

Tabelle 13
Teilchengröße der Emulsionen von Oxydationsprodukten verschiedener Fettsäuregemische 9 Stunden bei 200°

Zusammensetzung	TG
9 g Ölsäure + 1 g Sitosterin	5,0
4,5 g Ölsäure + 4,5 g Linolsäure + 1 g Sterin	8,0
4,5 g Ölsäure + 4,5 g dimere Linols. + 1 g Sterin	10,5
4,5 g Ölsäure + 4,5 g Behensäure + 1 g Sitosterin	4,4

Erläuterungen: s. Tabelle 8

Der Effekt, den die zugesetzten Fettsäuren hier auf den Oxydationsvorgang haben, läuft parallel mit ihrer Wirkung auf die Polymerisation von Epoxystearinsäure (s.Tabelle 8, S. 39), soweit man die Teilchengröße als Maßstab für den Effekt nimmt. Behensäure führt zu den bestemulgierenden Produkten. Ölsäure selbst steht ihr nicht viel nach. Dagegen mindert in beiden Fällen anwesende Linolsäure den Effekt. Als noch etwas ungünstiger erweist sich die "dimere Linolsäure". (Dies ist ein Präparat, das durch Erhitzen von Linolsäure in Gegenwart von oberflächenaktiven Katalysatoren gewonnen wird und hauptsächlich aus einem Dimeren der Linolsäure besteht, dessen Molekülhälften durch C-C-Bindung verknüpft sind.)

Bemerkenswerterweise enthält das Cottonpech ziemlich viel an höhermolekularen gesättigten Fettsäuren. Aus den Ergebnissen der Molekulardestillation darf man auf einen Gehalt von etwa 10 % an diesen Stoffen schließen, denn die Fettsäuren des Kondensates bestanden, wie eine Trennung über Quecksilberaddukte [43] zeigte, zu 52 % aus gesättigten Anteilen. Durch die Anwesenheit dieser höhermolekularen gesättigten Fettsäuren während der Oxydation waren also von vornherein günstige Vorbedingungen für die Entstehung wirksamer Emulgatoren aus den Cottonsäuren gegeben.

Durch Änderung des Mengenverhältnisses von Ölsäure zu Behensäure und Sterin lassen sich nun die emulsionsfördernden Eigenschaften des nach der Tabelle 12 wirksamen Gemisches noch etwas steigern. Die Tabelle 14 zeigt die Bedingungen und die Effekte.

Tabelle 14

Teilchengröße der Emulsionen verschiedener Oxydationsprodukte von Ölsäure/Behensäuregemischen

Zusammensetzung	TG nach 5 h	nach 9 h
6g Ölsäure + 3g Behensäure + 1g Sterin	3,9	7,6
7g Ölsäure + 2g Behensäure + 1g Sterin	5,6	3,8
8g Ölsäure + 1g Behensäure + 1g Sterin	10,5	7,0

Erläuterungen: s. Tabelle 8

Das besonders wirksame Polymerisat aus 6g Ölsäure und 3 g Behensäure und 1 g ß-Sitosterin, durch 5-stündiges Erhitzen und anschließender Hochvakuumdestillation als Rückstand erhalten, diente unter der Bezeichnung "Ölsäurepech" zu vergleichenden Untersuchungen mit den oben aufgeführten Fettsäurepechen (s. S. 23). Es fügte sich in allen Eigenschaften gut in die Reihe der gefundenen Daten ein. In der Asche des Cottonpeches waren Eisen, Kupfer und Chrom nachgewiesen worden [6]. Es ist bekannt, daß diese Metallionen einen stark pro-oxydativen Einfluß bei Autoxydationen haben. Deshalb wurden Oxydationen von Ölsäure durchgeführt, bei denen Mischungen von Eisen(III)palmitat, Kupfer(II)palmitat und Chrom(III)palmitat zugefügt worden war (diese Schwermetallsalze erhielt ich nach Angaben von Koenig[44]). Es zeigte sich jedoch, daß keine Verbesserung von Emulsionen durch diese Zusätze zu erreichen war. Die Geschwindigkeit der Oxydation wurde zwar gesteigert, und zwar etwa in dem Maße wie durch ß-Sitosterin, jedoch blieben günstige Effekte auf die Förderung der Emulgierung aus. Auch eine Kombination von Palmitaten mit Sterin führte zu keinem Fortschritt.

Vergleicht man rückschauend die Kenndaten des künstlich gewonnenen Ölsäurepeches mit denen des untersuchten Cottonpeches nach der Tabelle 4 (s.S. 23), so wird man zunächst berücksichtigen, daß der Gehalt an Unverseifbarem in dem künstlichen Produkt um etwa 12 % geringer war. Dementsprechend wird man dessen Neutralisationszahl, Verseifungszahl usw. zum Zwecke des Vergleiches um diesen Faktor verringern müssen. Dann ergibt sich für die Neutralisationszahlen, für die Verseifungszahlen und für den Prozentgehalt an Fettsäuren eine gute Übereinstimmung. Die Neutralisationszahl der freien Fettsäuren des Kunstproduktes liegt deutlich höher. Wahrscheinlich haben bei der Bildung des Cottonpeches auch höhermolekulare ungesättigte Fettsäuren neben der Ölsäure mitgewirkt; also etwa Eikosen- und Dokosensäure. Der einzige aus der Tabelle ersichtliche Unterschied zwischen den beiden Produkten liegt darin, daß die OH-Zahl der freien Fett-

säuren im Cottonpech beträchtlich größer ist. Darin liegt wahrscheinlich der Grund dafür, daß die mit Cottonpech erreichbaren Teilchengrößen noch etwas besser sind, als die für das Kunstprodukt.

P R A K T I S C H E R T E I L

1. Herstellung von Bitumen-Emulsionen

Das Bitumen wurde mit der berechneten Menge Emulgator versetzt und beides unter Rühren in einer Kasserolle auf 105° erwärmt. Diese Mischung gab man langsam zu einer 85° heißen, verdünnten Kaliumhydroxyd-Lösung, die sich in einem Becherglas befand und etwas Soda zum Weichmachen des benutzten Leitungswassers enthielt. Während der Zugabe wurde durch eine Triangel aus Messing mit 300 U/min kräftig gerührt. Zwei Minuten nach beendetem Mischen wurde das Rührwerk abgeschaltet, das Becherglas beiseite gestellt und mit einem Uhrglas bedeckt. Die Beurteilung erfolgte erst nach Abkühlung der Emulsion.

Die Zusammensetzung der Emulsionen war normalerweise:

59,00 %	Bitumen
1,00 %	Emulgator
0,05 %	Natriumcarbonat
0,20 %	Kaliumhydroxyd
39,75 %	Wasser
100,00 %	Gesamt

Der Emulgatorgehalt wurde in einigen Fällen geändert, immer aber enthielten die Emulsionen 60,00 % Bitumenanteil (Bitumen + Emulgator) und 40,00 % wässrige Phase (Wasser + KOH + Na_2CO_3).

Die Gesamtmenge der Emulsion betrug 100, 40 oder 20 Gramm und richtete sich nach der Menge des vorhandenen Emulgators. Durch Vergleichsmessungen mit ein und demselben Emulgator wurde bestätigt, daß keine Differenzen bei der Beurteilung durch die unterschiedlichen Gesamtmengen auftraten, obwohl der relative Fehler durch das Haften von Bitumen in der Kasserolle bei den 20-Gramm-Ansätzen am größten war. Wenn irgend möglich, wurde deshalb mit Mengen von 100 Gramm gearbeitet; d.h. mit einer Emulgatormenge von 1 Gramm.

2. Potentiometrische Ermittlung des Hydroxylgehaltes nach C.L. Ogg et al. [12]

0,3 bis 1,0 g Substanz, deren Neutralisationszahl bekannt ist, werden in einen Erlenmeyerkolben eingewogen. Nach der Zugabe von 3,00 ml Acetylierungsgemisch (3 Volumenteile, Essigsäureanhydrid + 1 Volumenanteil Pyridin) aus einer Bürette läßt man eine halbe bis 3/4 Stunde in einem Glycerinbad bei 100 - 105° mit aufgesetztem Schliffstopfen reagieren. Im Anschluß daran werden 5 ml Wasser hinzugefügt, das Ganze noch zwei bis drei Minuten auf dieser Temperatur gehalten und dann abkühlen gelassen. Das Reaktionsprodukt spült man mit 40 ml Lösungsmittelgemisch (1 Volumenteil Benzol + 1 Volumenteil iso-Propanol) in ein 250 ml fassendes Becherglas und titriert potentiometrisch mit alkoholischer n/1-Kalilauge bis zum p_H-Wert 9,80. In gleicher Weise wird ein Blindwert ermittelt.

Berechnung: $\% \text{ OH} = \frac{(B - V + A) \cdot 1{,}7 \cdot N}{E}$

B = Blindwert
V = Verbrauch bei der Titration
A = Verbrauch durch saure Bestandteile der Substanz = $\frac{NZ \cdot E}{1000 \cdot T}$
E = Einwaage
NZ = Neutralisationszahl der Substanz
N = Normalität der Kalilauge
T = Titer der Kalilauge

3. Darstellung von 9,10-Dihydroxystearinsäure aus Ölsäure nach Hazura [25]

15 g technische Ölsäure wurden in 20 ml 33%iger Kalilauge gelöst, mit Wasser auf drei Liter verdünnt und mit Eis auf 0° abgekühlt. In 30 Minuten ließ man dann unter Rühren zwei Liter 1%ige Kaliumpermanganatlösung von 0° zufließen. Die Lösung färbte sich dabei flaschengrün und wurde trübe. In die Suspension wurde nach einer weiteren halben Stunde kräftig Schwefeldioxyd bis zum Verschwinden der Farben eingeleitet. Nach dem Zusatz von 50 ml verdünnter Schwefelsäure wurde der Niederschlag abgesaugt und zweimal mit Wasser gewaschen. Dann wurde im Vakuum bis 50° getrocknet, zwecks Entfernung nicht umgesetzter Ölsäure

zweimal mit je 100 ml Petroläther 40/60° extrahiert und zur Beseitigung gebildeter Tetrahydroxystearinsäure einmal mit heißem Wasser ausgezogen. Die zurückbleibenden Flocken wurden einmal aus 80%igem Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 14 g = 89% d. Th.
Schmelzpunkt: 131,5° Schmelzpunkt (Lit.)[22]: 132°
Hydroxylgehalt: gef.: 10,6 % ber.: 10,7 %

Zur Überführung in die Methylester wurden 5 Gramm Dihydroxystearinsäure mit 50 ml 1,5%iger methanolischer Salzsäure zwei Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Verdampfung des Methanols im Vakuum nahm man die Rohester in Methylenchlorid auf und wusch dreimal mit Wasser um die Salzsäure zu entfernen. Das Methylenchlorid wurde verjagt und die Ester aus iso-Octan umkristallisiert.

Ausbeute: 4,5 = 85 % d.Th.
Schmelzpunkt: 101° Schmelzpunkt (Lit.)[22]: 102°

4. Isolierung von 9,10-Dihydroxystearinsäure aus den Fettsäuren des Cottonpeches

a) Gewinnung von Methylestern der Fettsäuren
10 Gramm der Fettsäuren, die durch zweimaliges Verseifen des Peches nach Spitz und Hönig [13] erhalten worden waren, wurden mit 100 ml 1,5%iger methanolischer Salzsäure 2 1/2 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Methanol wurde teilweise verdampft, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Der nach dem Verjagen des Methylenchlorids verbleibende Rückstand wurde zweimal im Hochvakuum destilliert. Es fiel ein halbfestes, gelbes Destillat neben viel dunklem Rückstand aus.

b) Trennung der Fettsäureester von den Hydroxyfettsäureestern nach Bergström und Pääbo [26]
1,25 g des so erhaltenen Destillates wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und über eine Säule von 40 g Kieselgel mit 20 g Celite gegeben. Nachgewaschen wurde mit 400 ml Methylenchlorid. Die hydroxylierten Fettsäureester erhielt ich durch Eluierung mit Methylenchlorid, das zwei Prozent Methanol enthielt.

Fettsäureester: 1,01 g Hydroxysäureester: 0,24 g
Diese Hydroxysäureester wurden in derselben Weise noch einmal an 6 g Kieselgel und 3 g Celite aufgetrennt. Es blieben:
0,09 g Fettsäureester und 0,153 g Hydroxysäureester.

c) Identifizierung der Hydroxysäureester
Die gelblichen Kristalle wurden zweimal aus iso-Octan umkristallisiert.
Schmelzpunkt: 97°
Nach abermaliger Kristallisation aus iso-Octan verblieben 3 mg weiße Kristalle;
Schmelzpunkt: 100°, Mischschmelzpunkt mit reiner 9,10-Dihydroxystearinsäure: 100°.
Die Ester wurden mit etwas alkoholischer Kalilauge verseift, die Säuren in wenig Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser gewaschen; Schmelzpunkt: 126°.
Durch einmaliges Umkristallisieren aus 0,3 ml 80%igem Methanol wurden farblose, derbe Blättchen erhalten, deren Habitus, mikroskopisch betrachtet, dem der Dihydroxystearinsäure glich;
Schmelzpunkt: 130°, Schmelzpunkt reiner Dihydroxystearinsäure: 131,5°.

5. Bestimmung der Glykolgruppen nach Siggia [27)]

0,1 bis 0,5 g Substanz werden in ein 100 ml fassendes Becherglas eingewogen und in 30 ml Methanol gelöst; bleibt etwas ungelöst, so gibt man noch 20 ml Benzol hinzu. Nach Zusatz von 10 ml Oxydationslösung (11,5 g H_5JO_6 in 50 ml Wasser lösen und auf 1000 ml mit Eisessig auffüllen) läßt man 30 Minuten bei Raumtemperatur reagieren. Nach der Zugabe von 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung titriert man potentiometrisch nach der Dead-Stop-Methode bis zum starken Ausschlag des Meßgerätes mit n/10 Natriumthiosulfatlösung. In gleicher Weise wird ein Blindwert bestimmt.

Berechnung: $\%\ OH_{glykolisch} = 0{,}17\ \frac{B - V}{E}$

B = Blindwert
V = Verbrauch bei der Titration
E = Einwaage

6. Darstellung von 9,10-Epoxystearinsäure nach Swern [31]

a) Gewinnung von Peressigsäure

In einen drei Liter fassenden Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer und Scheidetrichter versehen war, wurden 1636 g Essigsäureanhydrid langsam mit 364 g Wasserstoffperoxyd (30 %) versetzt. Durch Wasserkühlung hielt man die Temperatur dabei um 40° . Nach vierstündigem Rühren blieb die Reaktionsmischung über Nacht sich selbst überlassen.

b) Gewinnung von 9,10-Epoxystearinsäure

Von der so erhaltenen Peressigsäurelösung wurden 1600 ml entnommen und auf 15° abgekühlt. Durch den Scheidetrichter flossen dann langsam 440 g technische Ölsäure (mit etwa 90 % Ölsäure) so zu, daß die Temperatur nicht über 20° stieg. Nach der Zugabe wurde noch drei Stunden bei 15° gerührt; dann goß man das Gemisch in zwei Liter Eiswasser. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der abgenutscht und nach dem Waschen mit Wasser möglichst trockengesaugt wurde. Ohne Wägung brachte man den Niederschlag in 1,2 Liter Petroläther 30/50° und erhielt durch zweistündiges Sieden vollkommene Lösung. Beim Abkühlen auf -10° fielen 310 g weiße Kristalle aus, die noch einmal aus 900 ml Petroläther umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 228 g = 53 % d.Th.

Schmelzpunkt: 55,5°	Schmelzpunkt (Lit.)[31]: 55,8°
Epoxydgehalt: 5,18 %	Epoxydgehalt (ber.) : 5,36 %

Neutralisationszahl: gef.: 189 mg KOH/g; ber.: 188 mg KOH/g

7. Bestimmung des Epoxydgehaltes nach Swern [32]

In einen mit einem Schliffstopfen versehenen Erlenmeyerkolben werden 0,1 bis 0,8 g Substanz eingewogen. Nach dem Lösen in 5 ml Äther gibt man 5 ml isopropanolische n/5-Salzsäure hinzu und läßt drei Stunden verschlossen stehen. Dann fügt man 20 ml Alkaliblaulösung (0,8 g Alkaliblau 6 B in 1000 ml Äthanol lösen und mit 1500 ml Benzol verdünnen) hinzu und titriert mit alkoholischer n/10-Kalilauge. In analoger Weise findet man den Blindwert.

Berechnung: $\%\ \text{Epoxysauerstoff} = \frac{(B - V + A) \cdot 1{,}6 \cdot N}{E}$

Erläuterung: s.S. 50

8. Darstellung von 9,10-12,13-Di-Epoxystearinsäure nach Swern[36]

20 g Linolsäure wurden unter Rühren langsam mit 160 ml Peressigsäurelösung (s.o.) versetzt. Die Temperatur wurde durch ein Eisbad auf 10° gehalten; nach fünfstündigem Rühren goß man die Lösung in 1 Liter Eiswasser. Der gebildete Niederschlag wurde nach dem Stehen über Nacht abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt, 17 g, wurde zweimal aus Petroläther 30/50° umkristallisiert.

Ausbeute: 5,5 g = 25 % d.Th.

Schmelzpunkt: 75° Schmelzpunkt (Lit.)[36]: 77,8°

Epoxydgehalt: 9,2 % Epoxydgehalt (ber.) : 9,8 %

9. Gewinnung von ß-Sitosterin aus Cottonpech

200 g "Cotton Stearinpech Nr. 100, weich" wurden fünf Stunden lang mit 1 Liter alkoholischer n/1-Kalilauge und 500 ml Benzol am Rückfluß gekocht; nach der Zugabe von einem Liter Wasser wurde noch einmal kurz zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde in einem Scheidetrichter viermal mit je 200 ml Petroläther 30/50° ausgezogen. Nach dreimaligem Waschen der Petroläther-Extrakte mit je 50 ml 50%igem Alkohol, dem Abdampfen des Petroläthers und dem Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol fielen 24 g gelbes Rohsterin an. Die weitere Reinigung geschah nach einer Patentschrift der Procter & Gamble Co.[45] Dazu wurden 25 g Sterin in 150 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur mit 100 ml 85%iger Perchlorsäure versetzt. Das als Niederschlag angefallene Addukt wurde durch eine Glasfritte abgesaugt und fünfmal mit Benzol gewaschen. Nach der Hydrolyse des Produktes mit 100 ml 2n-Natronlauge nahm man das Sterin in Benzol auf, dampfte ein und kristallisierte aus Alkohol um.

Erhalten: rein weiße Blättchen, 12 g;

Schmelzpunkt: 135° Schmelzpunkt (Lit.)[46]: 136°

10. Bestimmung der Peroxydzahl analog einer Vorschrift von Siggia [42]

0,3 bis 3 g der Substanz werden in einen Erlenmeyerkolben eingewogen und in etwa 25 ml Athanol oder Benzol gelöst. Dazu pipettiert man 10 ml alkoholische 0,06n-Arsentrioxydlösung (bereitet durch Auffüllen des Inhaltes einer Fixanal-Ampulle für n/10-As_2O_3-Lösung mit absolutem Alkohol auf 1 Liter und anschließendes Filtrieren vom Ungelösten) und engt die Lösung auf einer Heizplatte unter Aufblasen von Stickstoff ein, bis Arsentrioxyd auszufallen beginnt. Nach Zugabe von 40 ml Wasser wird das Einengen wiederholt, noch einmal mit Wasser aufgefüllt und wiederum eingedampft. Ist die Lösung nach Zusatz von 40 ml Wasser jetzt klar, so titriert man nach Zugabe von 5 g $NaHCO_3$ und etwas Stärkelösung direkt mit n/20-Jodlösung. Wenn trotz wiederholten Einengens besonders schwerflüchtige Lösungsmittel als zweite organische Phase verbleiben, so trennt man diese in einem Scheidetrichter ab, wäscht sie zweimal mit Wasser und vereinigt die wässrigen Auszüge zur Titration mit Jodlösung. Der Blindwert wird analog ermittelt.

Berechnung: $$POZ = \frac{(B - V) \cdot N \cdot 1000}{E}$$

Erläuterung: s.S. 50

POZ = Peroxydzahl = Milliäquivalente Sauerstoff in 1 kg Substanz.

ZUSAMMENFASSUNG

Fettpeche, d.h. Rückstände aus der Destillation von Fettsäuren, werden bei der Herstellung von Bitumen-Emulsionen als Dispergierungsmittel viel benutzt. Dabei hat man festgestellt, daß sehr große Unterschiede in ihrer Wirksamkeit bestehen. Offenbar sind in den aktiven Pechen Bestandteile bestimmter chemischer Art die Ursache für das besondere Verhalten. Man kennt diese wirksamen Komponenten bisher aber nur zum Teil. Ein wesentlicher Wirkfaktor aller Fettpeche sind die freien Fettsäuren, und zwar hauptsächlich, wie ich in meiner Diplomarbeit zeigen konnte, die hochmolekularen mit Kettenlängen von etwa 22 C-Atomen; sie allein geben aber keine beständigen Bitumen-Emulsionen. Als einen zweiten Faktor, der für sich allein völlig unwirksam ist, aber den Effekt der Fettsäuren stark erhöht, fand ich damals Monoglyceride. Quantitative Überlegungen führten nun zu dem Schluß, daß außer diesen Stoffklassen noch mindestens ein Wirkfaktor für die Effekte maßgeblich ist. Diesen zu finden, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Sie ist gegliedert in Versuche zur physikalischen Trennung eines aktiven Peches, in den Nachweis hydroxylierter, glykolisch substituierter Säuren und in die Synthese von Laktiden aus Hydroxyfettsäuren.

1. Physikalische Trennung eines Fettpeches. Ein als aktiv erprobtes Cotton-Fettpech wurde durch Molekulardestillation bei hoher Temperatur von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der an sich inaktive, aber in Gegenwart von Fettsäuren stark emulsionsfördernde Rückstand ließ sich dann durch eine Verteilung zwischen iso-Octan und Dimethylformamid in einer Gegenstromapparatur so zerlegen, daß die wirksamen Bestandteile in einer Gruppe von Fraktionen gesammelt werden konnten. Als Maßstab für die Aktivität diente dabei der Durchmesser der Teilchen, die man bei der Dispergierung von Bitumen in Wasser unter festgelegten Bedingungen erhielt. Die aktiven Fraktionen zeigten saure Eigenschaften (Äquivalentgewicht etwa 400) und Esterzahlen, die im Mittel auf 0,6 ... 0,7 veresterte Hydroxylgruppen je Äquivalent schließen ließen. Danach lag es nahe, Laktide höherer Hydroxyfettsäuren zu vermuten.

2. Nachweis hydroxylierter, glykolisch substituierter Säuren.

Wenn, wie nach 1 unterstellt, Laktide von Hydroxyfettsäuren vorlagen, so mußten die aus dem Pech durch Verseifung unter Abtrennung des Unverseifbaren gewonnenen Fettsäuren papierchromatographisch sich leicht in hydroxylierte und nicht substituierte trennen lassen. Versuche zeigten die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Komponenten, die sich papierchromatographisch nahezu wie synthetische Dihydroxystearinsäure verhielten. Mit Säulen ließ sich dann auch diese Säure aus dem Pech isolieren. Quantitative Bestimmungen der glykolischen Hydroxylgruppen in den durch Verseifung gewonnenen, vom Unverseifbaren befreiten Fettsäuren des Cottonpeches ergaben, daß etwa ein Viertel dieser Säuren glykolisch war. Der Gehalt an glykolischen Hydroxylgruppen der isolierten Säuren erwies sich bei der Untersuchung von sieben verschiedenen Fettpechen als funktionell mit der durch das Pech in wässrigen Emulsionen erreichbaren Teilchengröße verbunden.

3. Synthese von Laktiden höhermolekularer Hydroxyfettsäuren.

Synthetische Versuche sollten klären, einerseits, ob glykolische Laktide höhermolekularer Säuren die emulsionsfördernden Eigenschaften des dritten Wirkungsfaktors besitzen und andererseits, ob solche Laktide während der Entstehung des Fettpeches gebildet werden können. Als wahrscheinlicher Weg für die Bildung der Laktide wurde der Angriff von Luftsauerstoff an den Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren, die primäre Entstehung von Peroxyden, die sekundäre von Epoxysäuren und schließlich die Polymerisation zu Laktiden angenommen. Tatsächlich zeigten synthetische Polymerisationsprodukte aus Epoxystearinsäure, Behensäure und ß-Sitosterin emulsionsfördernde Eigenschaften, die denen des dritten Wirkungsfaktors entsprachen, diese sogar noch etwas übertrafen. Ging man nicht von der Epoxystearinsäure, sondern von Olsäure aus und behandelte sie in Gegenwart einer höheren, gesättigten Fettsäure und von ß-Sitosterin mit Sauerstoff bei 200°, so entstanden Peche, die nicht nur entsprechende emulsionsfördernde Eigenschaften

aufwiesen, sondern auch Esterzahlen, die denen aktiven Fettpeches nahe kamen und deren isolierte Säuren einen fast gleichen Gehalt an glykolischen Hydroxylgruppen besaßen, wie die Säuren aus wirksamen Pechen. So darf man annehmen, daß auch bei der Entstehung der Fettpeche die Oxydation ungesättigter Fettsäuren bei hohen Temperaturen zu jenen Laktiden führt, die für die emulsionsfördernden Eigenschaften notwendig sind.

L I T E R A T U R

1) H. Nüssel in C. Zerbe, Mineralöle und verwandte Produkte, Springer, Berlin 1952
2) Erdöl u. Kohle 13, 371 (1960)
3) S.U. Pickering, J.chem.Soc.,Trans.(London) 91, 2001 (1907)
4) E. Manegold, Emulsionen, Straßenbau, Chemie und Technik Verlag, Heidelberg 1952
5) H. Raudenbusch, Bitumen,Teere,Asphalte,Peche verwandte Stoffe 9, 181 (1958)
6) U.J. Möller, Diplomarbeit, Hamburg 1959
7) H. Hvidberg, Kolloid-Z. 72, 274 (1936)
8) M.G. Radulesco, Ann.Office nat.Combustibles liquides 13, 659 (1938)
9) C. Kortland u. H.F. Dammers, Chem.Weekbl. 49, 341 (1953)
   H. Holness u. W.R. Stone, Analyst 82, 166 (1957)
10) E. Jantzen, Dechema-Monogr. 48, Bd. 5 Berlin 1932
11) P. Voogt, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 77, 889 (1958)
12) C.L. Ogg, W.L. Porter u. C.O. Willits, Ind.Engng.Chem., analyt.Edit. 17, 394 (1945)
13) C. Zerbe, Mineralöle und verwandte Produkte, Springer, Berlin 1952
14) E.H. Farmer u. D.A. Sutton, J.chem.Soc.(London) 1943, 119
15) W. Kern u. H. Willersinn, Angew.Chem. 67, 573 (1955)
16) A.E. Bailey, Cottonseed and Cottonseed Products, Interscience, New York 1948
17) A.H. Ruys, Tidsskr. Hermetikind 41, 244 (1955)
18) E.H. Farmer, G.F. Bloomfield, A. Sundralingam u. D.A. Sutton, Trans.Faraday Soc. 38, 348 (1942)
19) G.W. Ellis, Biochem.J. 30, 753 (1936)
20) D. Swern, G.N. Billen u. C.R. Eddy, J.Amer.chem.Soc. 70, 1228 (1948)
21) K. Winsauer, Mikrochim.Acta (Wien) 1957, 480
22) K.S. Markley, Fatty Acids, Interscience, New York 1947
23) H. Bayzer, J. Biheller, H. Gaisch u. E. Schauenstein, Mh.Chem. 89, 268 (1958)

24) R.L. Metzenberg u. H.K. Mitchell, J.Amer.chem.Soc. 76, 4187 (1954)
25) K. Hazura u. A. Grüssner, Mh.Chem. 9, 198,474 (1888)
26) S. Bergström u. K. Pääbo, Acta chem.scand. 8, 1486 (1954)
27) S. Siggia, Quantitative Analysis via Functional Groups, Wiley, New York 1949
28) H.P. Kaufmann u. J. Baltes, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 2537 (1937)
29) A. Katchalsky u. J. Miller, J.physic.Colloid Chem. 55, 1182 (1951)
30) H. Abraham u. E. Brühl, Asphalte und verwandte Stoffe, Knapp, Halle 1939
31) D. Swern, T.W. Findley u. J.T. Scanlan, J.Amer.chem.Soc. 67, 412 (1945)
32) D. Swern, T.W. Findley, G.N. Billen u. J.T. Scanlan, Analytic.Chem. 19, 414 (1947)
33) Engl. Pat. 708 540, Anglo-Iranian Oil Co Ltd. (1951)
34) Dtsch. Bundespat. 893 702, N.V. de Bataafsche Petroleum Mij. (1953)
35) Franz. Pat. 1 054 767, Standard Française des Pétroles (Soc. An.) (1954)
36) D. Swern u. G.B. Dickel, J.Amer.chem.Soc. 76, 1957 (1954)
37) D. Swern u. T.W. Findley, J.Amer.chem.Soc. 74, 6139 (1952)
38) J. Petit, Oléagineux 13, 187 (1958)
39) A.B. Miller, Ind.Engng.Chem. 21, 338 (1929)
40) J.H. Schulman u. E.G. Cockbain, Trans.Faraday Soc. 36, 651 (1940)
41) H. Janecke u. G. Senft, Pharmazie 12, 673 (1957)
42) S. Siggia, Analytic.Chem. 19, 872 (1947)
43) K. Morgenstern, Dissertation, Hamburg 1961
44) A.E. Koenig, J.Amer.chem.Soc. 36, 951 (1914)
45) Amer. Pat. 2 573 265, Procter & Gamble Co (1948)
46) E.S. Wallis u. P.N. Chakravorty, J.org.Chemistry 2, 335 (1938)

Lebenslauf

Am 18.12.1929 in Hamburg als ältester Sohn des Steueramtmannes Rudolf Möller und seiner Ehefrau Erna geb. Wiechmann geboren, besuchte ich von 1936 bis 1940 die Volksschule in Meiendorf bei Hamburg. Anschließend war ich Schüler der Walddörfer-Oberschule in Volksdorf und seit Januar 1946 der Oberschule Uhlenhorst-Barmbek, an der ich 1949 das Abitur bestand. Da ich damals keine Aussicht hatte, zum Chemiestudium zugelassen zu werden, trat ich als Chemie-Laboranten-Lehrling in das Labor der Esso A.G. in Hamburg ein. Nach der Gehilfenprüfung begann ich im Wintersemester 1952/53 mein Chemiestudium an der Technischen Hochschule in Hannover. Dort legte ich im Frühjahr 1955 das Vorexamen ab. Seit dem Wintersemester 1955/56 setzte ich das Chemiestudium an der Universität Hamburg fort. Hier bestand ich Anfang 1958 die mündliche Prüfung des Hauptexamens und lieferte im Mai 1959 die experimentelle Diplomarbeit ab. Seit dieser Zeit arbeitete ich an der Dissertation, die - wie die Diplomarbeit - unter der Anleitung von Herrn Prof. Jantzen stand.

Im Jahre 1955 habe ich die fremdsprachliche Korrespondentin Ingeborg Schmalfeldt geheiratet. Wir haben ein Kind.

Meine akademischen Lehrer waren: Arndt, Bartels, Beger, Bock, Braune, Ehrlich, Engels, Fischer, Grunwald, Heyns, Jantzen, Keller, Kraul, Mediger, Peter, Remy, Richter-Bernburg, Scheele, Schenk, Schultze, Simonis, Theilacker, Tschesche, Voigt, Wicke, Wolf und Zerbe.